UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE
ET DES SCIENCES D'AIX-MARSEILLE

N° C.N.R.S. : A.O. 10 044

THESE

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE SAINT-JEROME

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques KALOUSTIAN
Licencié ès-Sciences
Docteur de 3ème cycle (Chimie Organique)

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EPOXYDATION DES OLEFINES PAR LES HYDROPEROXYDES CATALYSEE PAR LES DERIVES DU MOLYBDENE - Application : VALORISATION DE L'ISOBUTYRALDEHYDE EN METHACRYLATES

Soutenue le 28 Juin 1974 devant la Commission d'Examen

MM. J. METZGER — *Président*

J.M. SURZUR
L. SAJUS
D. BENLIAN
L. LENA
H. ARZOUMANIAN
— *Examinateurs*

– 1974 –

UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE
ET DES SCIENCES D'AIX-MARSEILLE

THESE

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE SAINT-JEROME

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques KALOUSTIAN
Licencié ès-Sciences
Docteur de 3ème cycle (Chimie Organique)

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EPOXYDATION DES OLEFINES PAR LES HYDROPEROXYDES CATALYSEE PAR LES DERIVES DU MOLYBDENE - Application : VALORISATION DE L'ISOBUTYRALDEHYDE EN METHACRYLATES

Soutenue le 28 Juin 1974 devant la Commission d'Examen

MM. J. METZGER — *Président*

J.M. SURZUR
L. SAJUS
D. BENLIAN
L. LENA
H. ARZOUMANIAN
— *Examinateurs*

— 1974 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE ET DES SCIENCES

AIX - MARSEILLE III

Président : C. DEBBASCH

Vice-Présidents : M. DUSSARDIER
J. METZGER

FACULTE DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES DE SAINT-JEROME

Professeurs

MM.	P. ROUARD	Physique Générale
	A. GUILLEMONAT	Chimie Industrielle
	J. METZGER	Chimie
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	M. DUSSARDIER	Physiologie Animale
	P. QUEZEL	Botanique
	F. TESSIER	Géologie Générale
	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique
	R. COULON	Physique
	R. NEGRE	Biologie Végétale
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	JM. SURZUR	Chimie Organique
	H. CHANTREL	Physique de l'Espace
	J. SOUGY	Géologie
	J. CHOUTEAU	Physiologie Animale
	R. PHILIP	Physique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	P. BILLARD	Mathématiques
	JC. TRAYNARD	Chimie Industrielle
	A. PONS	Botanique
	JP. DAVID	Physique
	JC. MAIRE	Chimie
	R. PETIT	Physique
	G. RASIGNI	Physique
	B. WAEGELL	Chimie

Professeurs sans chaire

MM.	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie Marine
Mle.	S. GUEIRARD	Pétrographie
MM.	J. CABANE	Chimie
	R. GARRON	Physique Expérimentale
	M. GILLET	Physique
	C. ROMAN	Physiologie Animale
	S. MARTINUZZI	Physique
	J. GIUDICELLI	Biologie Animale
	P. NEVILLE	Biologie Végétale
	G. PEIFFER	Chimie - I.U.T.
	JL. CHEVALLIER	Chimie - I.U.T.
	R. BEDOS	Physique - I.U.T.
	J. VALLIER	Physique - I.U.T.

Maitres de Conférences

MM.	H. PATIN	Chimie
	L. VICENTE	Biologie Animale
	G. NOAT	Physiologie Végétale
	F. BIQUARD	Physique - I.U.T.

-oOo-

A la mémoire de mon père,

à ma femme,
à mes enfants,
à tous mes proches.

" Le savant ressemble à la mer,
il porte autant qu'on lui apporte
Mais l'ignorant c'est comme une outre,
on la remplit, elle déborde."

Hovhannes ERZENKATSI
Poète arménien, XIVe siècle

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Pétroléochimie et de Synthèse Organique Industrielle, sous la direction de Monsieur le Professeur J. METZGER.

Qu'il trouve, ici, le témoignage de ma profonde gratitude pour la formation et le goût de la recherche qu'il a sû m'inculquer, de l'intérêt qu'il a porté tout au long de la progression de mes résultats et de l'honneur qu'il me fait aujourd'hui de présider mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier Messieurs les Professeurs J.M. SURZUR et D. BENLIAN , ainsi que Monsieur L. SAJUS (Directeur de recherche à l'Institut Français du Pétrole) pour les nombreuses discussions fructueuses que nous avons eues et qui ont bien voulu juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Messieurs L. LENA et H. ARZOUMANIAN qui m'ont fait partager leur expérience et leur sens critique.

Qu'il me soit encore possible de remercier Madame L. CARBONNE et Monsieur J. PASTOR (Professeurs à l'U.A.M. II) pour leurs vifs encouragement

Je n'oublierai pas les enseignants , les chercheurs, les élèves, le personnel administratif et technique de l'I.P.S.O.I. qui m'ont apporté leur soutien et leur amicale collaboration.

Enfin, je remercie Madame M. MITSCHI qui a contribué à la réalisation de ce mémoire.

sommaire

Pages

Introduction 4

1ère Partie : Contribution à l'étude de l'époxydation des oléfines par les hydroperoxydes catalysée par les dérivés du molybdène 7

Chapitre 1 - Généralités 8

1.1 Procédé à la chlorhydrine 8

1.2 Différents modes d'obtention d'époxydes 9

1.3 Le procédé Halcon 10

1.3.1 Schéma de la réaction générale 10
1.3.2 Variations apportées à ce procédé 11
1.3.3 Principaux mécanismes proposés 12

1.4 Etude d'une réaction type 14

1.4.1 Réactifs et catalyseurs 14
1.4.2 Mode opératoire 15

Chapitre 2 - Evolution du catalyseur 16

2.1 Acide permolybdique 16

2.1.1 Généralités 16
2.1.2 Comparaison de l'acide permolybdique obtenu à partir de H_2O_2 et de ROOH 17

2.2 Acide molybdique 18

2.2.1 Généralités 18
2.2.2 Obtention de l'acide molybdique au cours de l'interaction hydroperoxyde-molybdène 19

2.3 Molybdates de diol 1-2 22

Chapitre 3 - Etudes cinétiques 25

3.1 Ordre par rapport à l'hydroperoxyde 25

3.2 Ordre par rapport à l'oléfine 26

3.3 Ordre par rapport au molybdène 29

3.4 Calcul de E_a , ΔH et ΔS 32

Pages

Chapitre 4 - Discussions et propositions de mécanisme 34

4.1 Propositions déjà faites 34

4.2 Etape d'activation du catalyseur 44

4.2.1 Etude du ligand 45

4.2.1.1 R.M.N. 45
4.2.1.2 I.R. 46
4.2.1.3 U.V. 46
4.2.1.4 R.P.E. 46

4.2.2 Décomposition initiale de l'hydroperoxyde 51

4.2.2.1 Mise en évidence de $RO_2^{\cdot}$, $RO^{\cdot}$, $R^{\cdot}$ .. 51
4.2.2.2 Etude du Mo^5 54
4.2.2.3 Rôle de l'oléfine 60

4.3 Effet des inhibiteurs sur l'époxydation 64

4.3.1 Inhibiteurs de radicaux libres 64
4.3.2 Solvants électrondonneurs 66

4.4 Conclusion (première partie) 69

2ème Partie : Valorisation de l'isobutyraldéhyde en méthacrylates 73

Chapitre 1 - Synthèse d'esters méthacryliques selon le modèle traditionnel adapté à notre procédé. 78

1.1 Obtention de l'isobutyraldéhyde 78

1.2 Obtention de l'acide isobutyrique 78

1.3 Obtention des esters isobutyriques 79

1.4 Obtention des esters α-hydroperoxy isobutyriques 80

1.4.1 Procédé utilisant l'eau oxygénée 80
1.4.2 Procédé utilisant l'oxygène 80

1.5 Obtention des esters α-hydroxy isobutyriques 82

1.6 Obtention des esters méthacryliques 82

1.7 Obtention des esters polyméthacryliques 84

Pages

Chapitre 2 - Résultats expérimentaux selon le modèle proposé 86

2.1 Synthèse de l'isobutyrate de t-butyle 86

2.1.1 Par l'intermédiaire du chlorure d'isobutyryle 86

2.1.2 Condensation de l'isobutène sur l'acide isobutyrique 87

2.1.2.1 En présence d'acide sulfurique 87

2.1.2.2 En présence de résine échangeuse d'ions 89

2.1.2.2.1 Mise au point de la synthèse de l'ester 89

2.1.2.2.2 Etude de la synthèse de l'ester par recyclage de l'acide isobutyrique et par introduction à débit constant de l'isobutène 89

2.1.2.2.3 Etude de la synthèse de l'ester, en continu par introduction simultanée de l'acide isobutyrique et de l'isobutène 93

2.2 Synthèse de l' α-hydroperoxy isobutyrate de t-butyle 97

2.2.1 Sous pression 97

2.2.2 Pression ambiante 98

2.2.2.1 Mode opératoire 98

2.2.2.2 Etudes cinétiques 99

2.2.3 Etudes spectrales comparatives de l' α-hydroperoxy, l' α-hydroxy et l'isobutyrate de t-butyle 103

2.2.3.1. R.M.N. 104

2.2.3.2 I.R. 104

2.2.3.3 S.M. 106

2.3 Epoxydation du propylène par l' α-hydroperoxy isobutyrate de t-butyle 107

2.3.1 Préparation des catalyseurs et réactifs 107

2.3.2 Mode opératoire 108

2.3.3 Méthodes d'analyse 108

2.3.4 Résultats expérimentaux 110

2.3.4.1 Influence du catalyseur 112

2.3.4.2 Influence de la température 113

2.4 Conclusion (deuxième partie) 115

Conclusion 117

Bibliographie 120

introduction

L'un des domaines les plus importants en pétroléochimie est celui des oxydations, aussi bien en phase vapeur qu'en phase liquide.

Les procédés d'oxydation en phase vapeur ont été les premiers utilisés, et depuis les années 1930, ont permis l'obtention de divers produits directement consommables tels que des alcools, des aldéhydes, des cétones, des acides et des oxydes mais aussi des composés intermédiaires de synthèse tels que des hydroperoxydes, des peroxydes, des peracides et des peresters.

Ces procédés necessitant souvent des températures et des pressions élevées ont été peu à peu remplacées par des procédés catalytiques en phase liquide qui sont généralement opérationnels dans des conditions plus modérées.

Les époxydes, produits de valorisation des oléfines, sont des matières intermédiaires réactives dont l'importance va croissant dans l'industrie chimique pour la production de produits très variés comme les résines époxy, les polyéthers, les glycols et polyols, les aminoalcools, les solvants...

L'oxyde d'éthylène, le plus utilisé, est préparé industriellement par cooxydation de l'éthylène et de l'oxygène sur un lit catalytique d'argent.

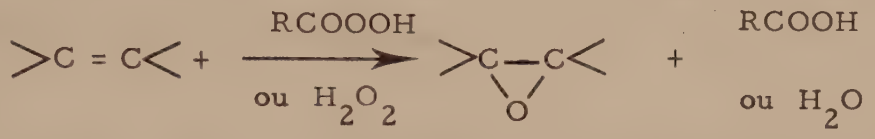
$$CH_2{=}CH_2 + \frac{1}{2}\ O_2 \xrightarrow{Ag} CH_2\text{-}CH_2 \quad (\text{O})$$

Malheureusement, cette méthode n'est pas applicable aux homologues supérieurs car la sélectivité en époxyde reste faible. Aussi, utilise-t-on la méthode à la chlorhydrine à partir d'acide hypochloreux et de l'oléfine, suivie de déshydrohalogénation par une base. Ce procédé est toutefois grevé par la récupération, peu rentable, de l'atome de chlore perdu sous forme de sel minéral.

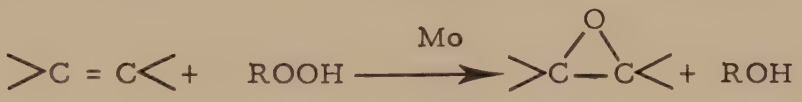
$$R\text{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[2)\ Ca(OH)_2]{1)\ HO\ Cl} R\text{-}CH\text{-}CH_2 \quad (\text{O})$$

$$-Ca\ Cl_2$$

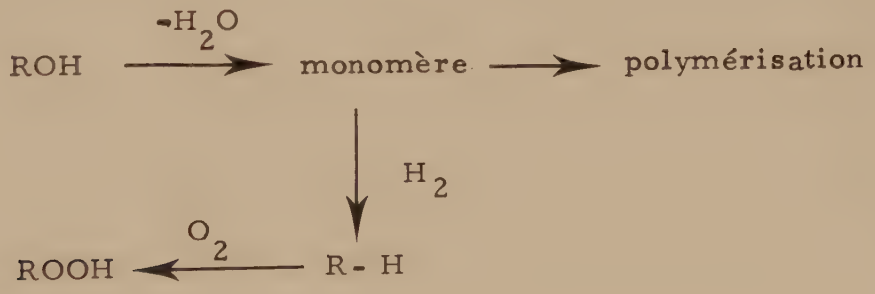
Un autre procédé d'époxydation parfois utilisé est celui à partir de peracides ou d'eau oxygénée en présence de catalyseurs. Cette méthode qui est très satisfaisante au laboratoire est cependant difficilement applicable à l'échelle industrielle compte tenu du prix de revient élevé des agents epoxydants.



Les méthodes d'oxydations directes par l'oxygène sont encore peu utilisées à cause de la sélectivité relativement faible en époxydes. Par contre, l'époxydation par les hydroperoxydes organiques catalysée par les dérivés du molybdène, laisse entrevoir des possibilités favorables sur le plan industriel.



Toutefois, cette méthode n'est rentable que si l'alcool obtenu, comme coproduit, est valorisé ou recyclé. Il donne, par déshydratation, un monomère qui peut être soit polymérisé, soit réduit en hydrocarbure et réoxydé en hydroperoxyde, pour être recyclé.



Ce procédé, breveté par la Société HALCON, a fait l'objet de nombreuses études de mécanisme d'époxydation.

Nous avons contribué à l'étude de cette réaction d'une part par un travail fondamental et d'autre part, par une application de cette méthode d'époxydation à un hydroperoxyde facilement valorisable.

La première partie nous a donné le moyen de mettre en évidence, par des voies chimiques et physiques, des espèces catalytiques intermédiaires ; ces observations supportées par une étude cinétique détaillée, nous ont alors permis de proposer un mécanisme réactionnel.

La deuxième partie a rendu possible la réalisation d'un procédé utilisant d'une part, l'isobutyraldéhyde comme matière première dans la synthèse de l'agent époxydant, et d'autre part, de la valorisation, par déshydratation en méthacrylate, du coproduit alcoolique.

1e partie

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EPOXYDATION DES OLEFINES PAR LES HYDROPEROXYDES CATALYSEE PAR LES DERIVES DU MOLYBDENE

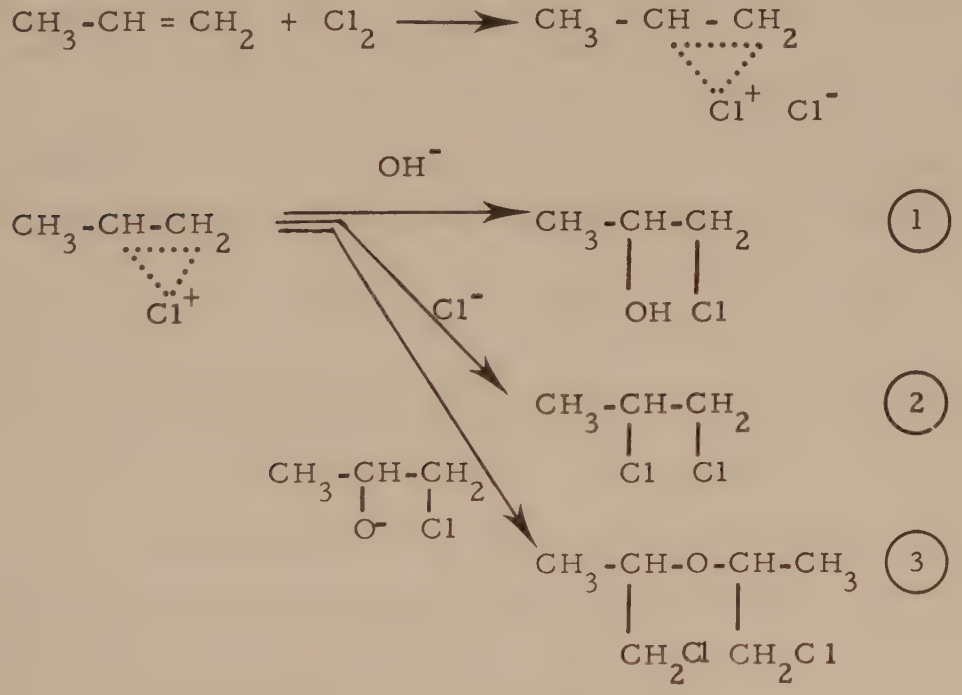
CHAPITRE 1 : GENERALITES

1-1 PROCEDE A LA CHLORHYDRINE.

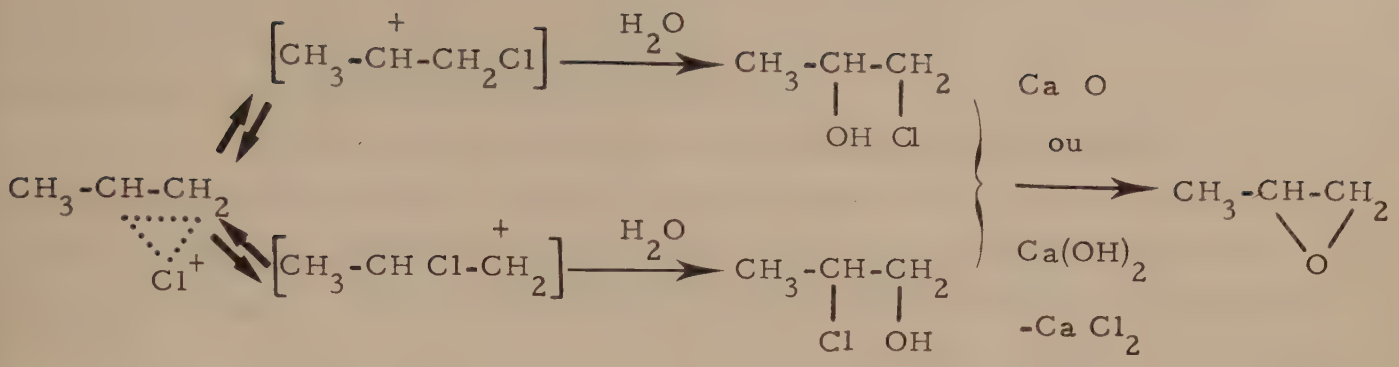
L'oxyde d'éthylène se prépare par oxydation de l'éthylène par l'oxygène, en présence de catalyseur à l'argent.

La plus grande partie des autres époxydes fabriquée dans le monde, est obtenue par le procédé à la chlorhydrine découvert dans les années 1920. On additionne l'acide hypochloreux sur la double liaison pour donner une solution aqueuse de chlorhydrine. Des modifications, à ce procédé, sont signalées: utilisation de réacteurs en cascades, recyclage de mélange réactionnel, ...(1 - 6).

Le mécanisme de cette réaction a été décrit par la formation d'un intermédiaire propylène-ion chloronium (6).



Les sous-produits (2) et (3) ne dépassent pas 5% en général (7 - 10). Deux chlorhydrines isomères se forment qui donneront cependant le même époxyde par déhydrohalogénation au moyen de chaux.



1-2 DIFFERENTS MODES D'OBTENTION D'EPOXYDES.

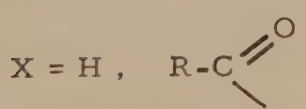
Nous nous interesserons plus particulièrement au cas du propylène.

L'autoxydation directe du propylène et des autres oléfines, par l'oxygène en phase liquide est envisagée (11) , de même en phase gazeuse (12 - 18), ou en présence de catalyseurs (19 - 21).

Le catalyseur à l'argent si efficace pour la préparation de l'oxyde d'éthylène ne convient pas pour les autres oléfines (23).

L'époxydation du propylène en présence d'oxyde d'argent fournit, en plus de l'oxyde de propylène, du gaz carbonique et de l'eau (24).

D'autres méthodes utilisent les agents peroxydiques :



L'eau oxygénée, sans catalyseur, est citée (25 - 27). Le plus souvent, tungstène et molybdène sont utilisés pour améliorer les rendements (28 - 34).

Le cyclohexène peut être époxydé par la résine Amberlite XE - 89, peroxydée par l'eau oxygénée (35).

La première description des peracides et de leur utilisation a été faite en 1909 par N. PRILESCHAJEW (36). Depuis, de nombreuses études ont eu pour sujet l'époxydation des oléfines (37 - 42).

D. SWERN (43) montre la cinétique d'époxydation sur un grand nombre d'oléfines. P.I. VALOV (44) poursuit l'étude du mécanisme qui avait été proposé par P. BARTLETT (45) en 1950.

L'acide peracétique peut être formé in-situ par oxydation de l'acétaldéhyde qui époxydera le propylène par exemple (46). Il serait également possible de faire une décarboxylation oxydante de l'acide obtenu afin d'aboutir à un alcool ayant un atome de carbone en moins que l'acétaldéhyde de départ (47).

Enfin, l'époxydation réalisée par les hydroperoxydes organiques ne donne des rendements excellents que si l'on utilise des catalyseurs à base de métaux de transition. Dans le cas contraire, on observe une faible quantité d'époxyde formé pour une transformation élevée de l'hydroperoxyde (48).

Cette époxydation catalytique a surtout été décrite, au début, par la Société HALCON.

1-3 LE PROCEDE HALCON.

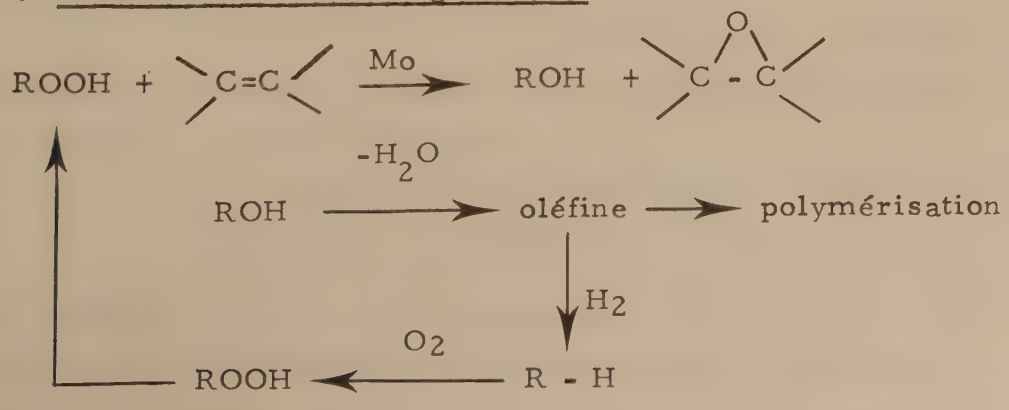
En 1950, E.G.E. HAWKINS mentionne l'époxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de cumyle en présence de pentoxyde de vanadium (49).

Le procédé, avec catalyseurs solubles, a été découvert dans les années 1960 par John KOLLAR et Rex E. LIDOV, de la Société HALCON Int.Inc.

Les premiers brevets datent de 1962 et 1963 (50, 51). Presqu'au même moment, un brevet était également déposé par la BRITISH PETROLEUM, revendiquant la formation d'époxyalcools à partir des hydroperoxydes vinyliques en présence de V, Mo ou W (52).

Nous relevons un certain nombre de brevets déposés depuis cette date (53) simultanément aux U.S.A., en France, aux Pays-Bas, en Belgique et en Grande-Bretagne.

1.3.1. Schéma de la réaction générale.



Ce procédé n'est rentable que si les matières premières sont peu chères et si les produits de la réaction sont valorisables.

L'alcool obtenu peut être déshydraté pour donner un monomère de polymérisation ou bien cette oléfine peut être hydrogénée en hydrocarbure saturé, puis oxydé en hydroperoxyde de départ.

Le catalyseur peut être recyclé.

Dans le cas de l'hydroperoxyde d'éthylbenzène le monomère est le vinylbenzène. La Société HALCON s'est préoccupée de la synthèse de cet hydroperoxyde (54 - 57) par oxydation de l'éthylbenzène en présence de catalyseurs (58).

N.M. EMMANUEL cite également certaines préparations d'hydroperoxydes en présence de catalyseurs (59).

La synthèse de l'hydroperoxyde de t-butyle et sa purification en milieu tamponné par Na OH et $KH_2 PO_4$ sont décrites (60), à partir de l'isobutane ou d'un mélange de butanes (61). La préparation peut aussi se faire in-situ au moyen de dérivés du molybdène (62).

Les produits de l'époxydation sont purifiés par distillation, le plus souvent, du mélange réactionnel (63).

La déshydratation de l'alcool est citée dans de multiples brevets, en présence d'oxyde de titane (64) ou d'alumine (65).

Les catalyseurs de l'époxydation sont principalement des sels de molybdène d'acide à longue chaîne ou lourds (naphténiques, le plus souvent) (66). Le métal peut être récupéré par combustion du résidu de distillation et extraction sous forme de phosphomolybdate (67) ou d'oxydes (68), qui peuvent alors être recyclés (69).

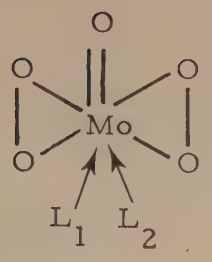
1.3.2. Variations apportées à ce procédé.

On peut utiliser d'autres agents peroxydants que les hydroperoxydes organiques tertiaires.

Selon l'I.F.P. (70) l'époxyde peut se préparer à partir de peroxydes répondant à la formule Ar - CR (OH) (OOH) avec Ar = phényle, R = méthyle, t-butyle ou phényle.

Les hydroperoxydes secondaires peuvent aussi être utilisés (71).

D'après H. MIMOUN et coll. (72), les complexes formés d'une base organique hétérocyclique azotée et d'un peroxyde du molybdène ou du tungstène, se révèlent également de bons agents époxydants.



L_1 , L_2 = Ligand organique azoté ou eau

L'hydroperoxyde fait in-situ, au moyen du catalyseur d'époxydation (73), est critiqué à cause de son faible rendement.

Alors qu'il est possible d'époxyder totalement ou partiellement les dièmes (74) par les hydroperoxydes commerciaux.

Quant aux catalyseurs, il sont très variés : molybdates de propylène ou d'éthylène glycol (75).

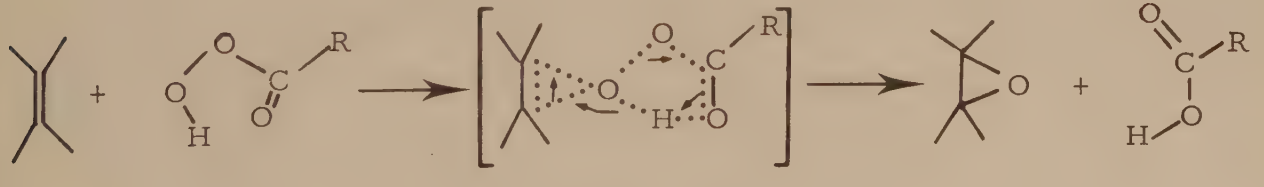
A l'heure actuelle, le choix se porte sur des catalyseurs insolubles, mais qui donnent néanmoins des rendements élevés en époxydes (76) (oxydes de molybdène déposés sur silice).

L'association de deux métaux de transition est citée : Mo-Co, Mo-Ni, V-Mn, V-Fe (III) ou Ti-Fe (III) (77) ; Rh-Mo (78) pour une autoxydation époxydante.

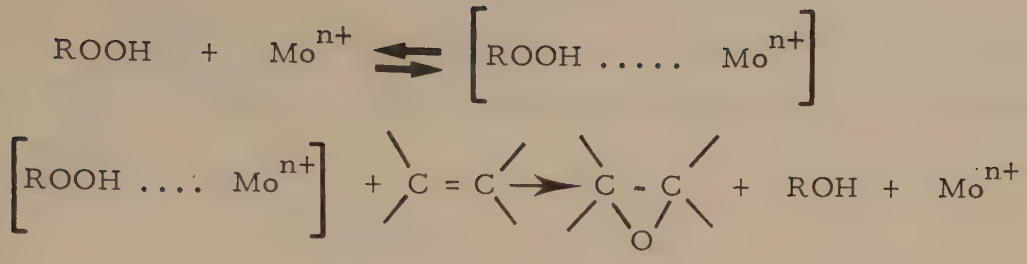
1.3.3. Principaux mécanismes proposés.

Différents mécanismes ont été proposés pour l'époxydation des oléfines par les hydroperoxydes, catalysée par le molybdène.

La réaction n'est pas influencée par les inhibiteurs de radicaux libres, de plus on observe une stéréospécificité et enfin l'augmentation de la vitesse en introduisant des groupes électrondonneurs substituants sur l'oléfine. La réaction serait de type ionique et semblable à un mécanisme d'époxydation des oléfines par les peracides proposé par BARTLETT (45).



Les études cinétiques montrent souvent l'ordre total égal à 3 avec 1 par rapport à l'hydroperoxyde, à l'oléfine et au catalyseur. Selon M.N. SHENG et J.G. ZAJACEK (79), on aurait :



Pour E.S. GOULD et coll. (80), la vitesse a la même allure que celle d'une catalyse enzymatique selon un mécanisme de type Michaelis-Menten. L'expression de la vitesse est :

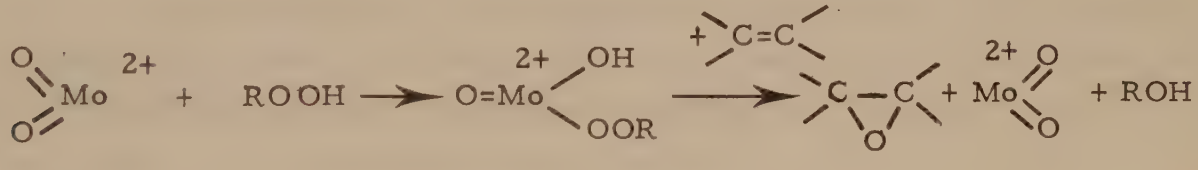
$$v = \frac{k \cdot [Cat]_o}{\frac{1}{ROOH \cdot Kp} + 1}$$

$Kp = C^{te}$ d'association ROOH - Cat.

Pour d'autres, le molybdène introduit sous n'importe quelle forme et valence, se transforme en une espèce catalytique active, démontrée par des études cinétiques indiquant une période d'induction pour $Mo(CO)_6$ (81), et $Mo O_2 (acac)_2$ ou $Mo O_3$ (82).

Cependant, MASHIO et KATO (32) trouvent que l'ordre par rapport au molybdène est indéterminé.

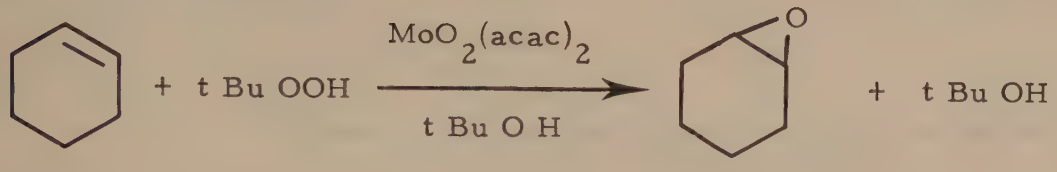
Selon W. DITTMANN (83), on aurait intermédiairement un peroxy ester du molybdène 6.



Ces différentes propositions nous ont amené à l'étude d'une réaction type.

1 - 4 ETUDE D'UNE REACTION TYPE

Nous avons choisi d'époxyder le cyclohexène par l'hydroperoxyde de t-butyle en présence d'acétylacétonate de molybdyle, en solution dans le t-butanol.



Dans le cas du cyclohexène, nous ne risquons pas d'avoir des produits d'isomérisation ; l'hydroperoxyde de t-butyle est un intermédiaire commercial relativement stable ; l'acétylacétonate de molybdyle est un produit purifié, de structure connue, de grande stabilité.

1.4.1. Réactifs et catalyseurs.

L'hydroperoxyde de t.Butyle (Schuchardt-Merck) est séché sur Mg SO_4 anhydre, puis distillé E_{22} = 39° C ; (E_{18} = 35° C et E_{30} = 46° C selon (84)), puis conservé entre 0 et 5° C sur Na_2 SO_4 anhydre.

Le cyclohexène (Merck) est redistillé sous azote, E = 82-83°C, puis conservé sous azote, sur tamis moléculaires (4 Å) entre 0 et 5° C.

Le t-butanol est redistillé, E = 82-83° C, puis conservé sur Mg SO_4 anhydre.

Nous avons préparé l'acétylacétonate de molybdyle, Mo $O_2(acac)_2$ selon la méthode décrite par E.G. ROCHOW (85), par action de l'acétylacétone sur l'anhydride molybdique. Un autre mode de synthèse (86) consiste à faire réagir l'acétylacétone sur le molybdate d'ammonium.

Mo O_2 $(acac)_2$ se dissout facilement dans le t-butanol à partir de 50°C ainsi que dans le chloroforme, avec coloration de la solution en vert. Par refroidissement et après filtration, le précipité vert récupéré a les mêmes caractéristiques que l'isomère initial jaune - orangé.

F = 178 - 180° C , la transformation allotropique se fait du vert au jaune vers 150° C.

Les spectres I.R, de R.M.N. et U.V. sont identiques (R.M.N. : C - H, singulet à 5, 8 ppm ; C - CH_3 , singulet à 2, 2 ppm ; U.V. : λ_{max} = 275 nm).

Les résultats de la microanalyse confirment également la structure.

1.4.2. Mode opératoire.

La réaction est effectuée à 54° C, en solution dans le t-butanol avec $\left[Mo\ O_2\ (acac)_2\right]_o = 17,6.\ 10^{-4}$ mole/l , $\left[t\ Bu\ OOH\right]_o = 0,45$ mole/l, $\left[\text{ }\right]_o = 3,39$ mole/l.

Au bout de 30 minutes, 80 % de l'hydroperoxyde se sont décomposés pour donner l'époxyde avec une sélectivité proche de 95 %.

L'hydroperoxyde est dosé par iodométrie, l'époxyde de cyclohexène par chromatographie en phase gazeuse (appareil F et M 700, colonne 3 m de long, 1/4 de pouce de diamètre, phase fixe : chrom. W. AW. 60 - 80 mesh, phase stationnaire : silicone UCW 98 à 10 % - Températures colonne : 110° C, injecteur et détecteur = 170° C, débit du gaz vecteur hydrogène = 7,2 l/h).

Si l'hydroperoxyde est ajouté sur le catalyseur rapidement et sans solvant, on observe un dégagement gazeux donnant une solution trouble jaune, puis une décomposition violente avec passage à un produit bleu (bleu de molybdène) la température atteignant 90 - 100° C.

En présence de solvant, t-butanol par exemple, il n'y a pratiquement pas d'élévation de la température, la solution est jaune. Si l'on fait l'époxydation en rajoutant l'oléfine, la solution jaune s'éclaircit progressivement pour devenir pratiquement incolore en fin de réaction ; on voit, alors apparaître une suspension d'un précipité blanc .

Ces constatations nous ont amené à étudier l'évolution du catalyseur au cours de l'époxydation.

CHAPITRE 2 : EVOLUTION DU CATALYSEUR

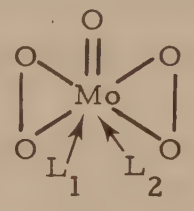
Nous avons mis en évidence la formation d'acide permolybdique, d'acide molybdique et de molybdates de monoalcool et de diol.

2 - 1 ACIDE PERMOLYBDIQUE

2.1.1. Généralités.

Si l'on peut trouver de nombreuses espèces peroxydées du molybdène à partir de l'eau oxygénée, par contre, l'action directe des hydroperoxydes sur les dérivés du molybdène est peu décrite.

Les travaux de H. MIMOUN et coll. (87) sur le molybdène et le tungstène ont permi d'isoler des complexes peroxydiques covalents avec les bases organiques, ainsi que ceux de R.G. et E.M. BEILES (88).



L'étude aux rayons X a été réalisée (89). D'autres travaux ont également permi d'isoler des complexes fluorés et peroxydés (90), oxalates et peroxydes (91) du molybdène et également du chrome et du vanadium (92 - 97).

Tous ces complexes peroxydés sont obtenus à partir de l'eau oxygénée donnant une solution aqueuse à laquelle est rajouté le ligand organique.

Cependant, plusieurs espèces d'acides permolybdiques peuvent exister.

G. TRIDOT (98) signale l'obtention d'une poudre orangée non hygroscopique, après concentration à chaud de la solution, de formule $MoO_3 . H_2O_2$.

En opérant à froid, il isole un produit dont la formule brute moyenne est $Mo\ O_3 . 1,35\ H_2O_2$ donnant $Mo\ O_3 . H_2O_2$ après dissolution dans l'eau chaude.

$Mo\ O_3 . 1,35\ H_2O_2$ proviendrait de $Mo\ O_3 . H_2O_2$ et d'un composé plus peroxydé $Mo\ O_3 . 2\ H_2O_2$ dont l'ion bicondensé $Mo_2\ O_{11}^{2-}$ existe en solution.

En fait, il semble que l'acide permolybdique ayant 4 atomes d'oxygène actif par atome de molybdène soit $H_2 Mo_2 O_{11}$ (87), (99), (100).

$$Mo_2 O_{11}^{2-} + 2 H^+ + 4 L \rightleftharpoons 2 Mo O_5 L_2 + H_2O$$

Nous avons préparé les acides permolybdiques selon la méthode décrite par G. TRIDOT (98).

2.1.2. Comparaison de l'acide permolybdique obtenu à partir de l'eau oxygénée et de l'hydroperoxyde.

Nous avons préparé l'acide permolybdique $Mo O_3 . H_2O_2$ à partir de sels de molybdène et d'hydroperoxyde.

On ajoute 0,55 g ($1,7 . 10^{-3}$ mole) de $Mo O_2 (acac)_2$ à 12 g (0,13 mole) de t-Bu OOH, à la température de 0 à 5° C. La réaction devient exothermique, s'accompagnant d'une élévation de température à 90 - 100° C. Il est nécessaire de refroidir énergiquement, un précipité jaune de $Mo O_3 . H_2O_2$ est recueilli.

La solution filtrée laisse déposer, 24 heures plus tard, encore de l'acide permolybdique $Mo O_3 . H_2O_2$ qui est lavé, séché puis analysé.

L'acide permolybdique obtenu pur, ou en solution dans l'hydroperoxyde indique la présence d'une absorption maximale à 310 nm en Ultra-Violet. En solution aqueuse, $Mo O_3$ ou $Mo O_2 (acac)_2$ donnent également avec l'eau oxygénée le même acide permolybdique d'après G. TRIDOT (98).

D'après MASHIO et KATO (32) cette bande se situe à 337 nm dans le dioxanne et d'après Y. OGATA et Y. SAWAKI (101) à 326 nm en solution aqueuse.

Ces différences peuvent s'expliquer par des effets de solvants et (ou) de pH.

Pour l'étude de la réaction en Infra-Rouge, nous avons réalisé le mélange t-Bu OOH-$Mo O_2 (acac)_2$ dans un mortier, puis placé entre deux lamelles de K Br.

Le spectre de l'acide permolybdique ainsi observé est identique à celui préparé à partir du mélange $Mo O_2 (acac)_2$ - H_2O_2 (110 volumes). (Tableau 1).

Au cours de ces deux essais, nous observons également la présence d'acétyl acétone libre grâce aux vibrations de $\nu_{c=o}$ entre 1700 et 1750 cm^{-1}.

Tableau 1

Spectre I.R. de $MoO_3 . H_2O_2$

(attributions des bandes , cm^{-1})

Liaisons	cm^{-1}
ν (OH)	3500 , 1620
ν (Mo = O	990 , 920
δ (O - O)	570 , 530
	630

La présence de deux bandes entre 900 et 1000 cm^{-1} caractérise les deux doubles liaisons Mo = O (102), ainsi que des bandes entre 500 et 600 cm^{-1} , caractéristiques de Mo - O - O (87, 103, 104).

Plusieurs auteurs citent la bande vers 630 cm^{-1} pour les composés peroxydés du molybdène (87, 90).

Le dosage du molybdène et des fonctions peroxydes confirment la structure $MoO_3 . H_2O_2$.

2 - 2 ACIDE MOLYBDIQUE.

2.2.1. Généralités.

Les acides molybdiques les mieux connus sont le monohydrate $MoO_3 . H_2O$ ou $MoO_2(OH)_2$ et le dihydrate $MoO_3 . 2 H_2O$ ou $MoO_2(OH)_2 . H_2O$.

Le dihydrate se prépare en général, à partir des solutions acides de MoO_3 (105 - 107) ; de même que le monohydrate , mais il peut également être obtenu par chauffage du dihydrate (108).

2.2.2. Obtention de l'acide molybdique au cours de l'interaction hydroperoxyde-molybdène.

Nous avons montré que les dérivés du molybdène de valence 0 , + 5 ou + 6 conduisent au contact d'hydroperoxyde, en milieu t-butanol, à de l'acide molybdique $H_2 Mo O_4 . H_2O$.

Dans 25 ml de t.Butanol anhydre, fraîchement distillé, on introduit environ 1 g de molybdène, sous différentes valences, qu'on dissout, éventuellement à chaud pendant un court instant. La solution passe du jaune-orangé dans le cas du $Mo O_2 (acac)_2$, au vert. Un chauffage prolongé risque d'entraîner une hydrolyse partielle.

A la température maintenue constante à 20 - 25° C, on ajoute lentement et sous agitation, 5 ml de t-BuOOH, 5 ml de ϕ-C $(CH_3)_2$-OOH, ou 5 g de l' α-hydroperoxy isobutyrate de t-butyle.

La solution jaune obtenue est filtrée ; par addition de 50 ml de pentane, l'acide molybdique précipite. Lavé plusieurs fois au pentane, séché, puis conservé sur $Ca Cl_2$ et sous azote à 0° C. Malgré cette précaution, on observe un bleuissement du solide jaune initial.

Les essais effectués sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2

Réaction entre molybdène 0, + 5 ou + 6 avec les hydroperoxydes (solvant t-BuOH)

Essais	Molybdène			Hydroperoxydes	
	Valence				
1	0	Molybdène (poudre)	(0,35 M)	t-BuOOH	(1,7 M)
2	6	$Mo O_2 (acac)_2$	(0,1 M)	t-BuOOH	(1,7 M)
3	6	$Mo O_2 (acac)_2$	(0,1 M)	ϕ-C$(CH_3)_2$OOH	(1,7 M)
4	6	$Mo O_2 (acac)_2$	(0,1 M)	$(CH_3)_2$ C(OOH)CO_2tBu	(1,5M)
5	6 5(traces)	naphténate de molybdène	(0,25 M)	t-BuOOH	(1,5 M)
6	4 à 6	bleu de molybdène	(0,2 M)	t-BuOOH	(1,7 M)
7	5	$Mo Cl_5$	(0,1 M)	t-Bu OOH	(1,7 M)

En absence d'hydroperoxyde, le catalyseur est récupéré inchangé. Le rendement obtenu par rapport à l'acide molybdique est de 90 à 100 % pour tous les essais, sauf dans l'essai 1 (10 % seulement convertis en acide molybdique, le reste est récupéré inaltéré en fin de réaction, durée de cet essai environ 36 heures). Dans l'essai 6 le bleu de molybdène provient de l'acide molybdique préparé auparavant et qui a bleui au cours du temps, le rendement est seulement de 50 %.

L'acide molybdique obtenu possède les caractéristiques suivantes : couleur jaune évoluant lentement vers le bleu, pH de la solution aqueuse $\simeq 1$, soluble dans l'eau, les acides et bases dilués, le D.M.S.O., le nitrobenzène, insoluble dans les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques et $C Cl_4$, très peu soluble dans $CH Cl_3$, l'acétone, l'éthanol, le t-butanol, l'acide acétique.

Différentes analyses ont été effectuées (tableau 3) : Mo % , H % (par microanalyse), H^+ (dosage en retour d'une solution de soude de concentration connue contenant l'échantillon, par l'acide chlorhydrique).

Tableau 3

Analyse de $Mo O_3 . H_2O$

	Mo (%)	H (%)	H^+ 10^{-2} eq. g/1g échantillon
Calculé	53,3	2,22	1,11
Trouvé	52,0 à 53,8	2,15 à 2,38	1,07 à 1,18

Les spectres I.R. réalisés dans le nujol ou en pastilleuse de KBr montrent de légères différences dûes probablement à des polymérisations, lorsque l'acide molybdique est exposé à l'humidité de l'air (Tableau 4).

Tableau 4

Spectres I.R. de $H_2 Mo O_4 . H_2O$ (nujol, pastilleuse (109))
(attributions des bandes , cm^{-1})

Liaisons	H.L. KRAUSS et W. HUBER (109)	(nujol)	(pastille)
ν(O-H)	3497, 3356, 3185 1623	3400 (large) 1640	3400 (large) 1620
ν (Mo=o)	968, 901	970, 895 800, 730	960, 910 880
ν (Mo-o)	758		690 - 760 560

La chaîne polymère ν (Mo-O-Mo) est caractérisée par une bande large à 690 - 760 cm^{-1} (vers 700 selon R.G. BEILES et coll. (88)).

Cependant dans certains cas l'acide molybdique contient des traces de fonctions peroxydes ou H_2O_2 (inférieur à 5 %). En U.V. l'acide molybdique n'absorbe pas, on voit la présence d'acide permolybdique par un épaulement vers 310 - 320 nm, qui est dosé par ailleurs par iodométrie.

Le bleuissement de l'acide molybdique peut être dû à la présence d'esters molybdiques. Les esters méthyliques préparés à partir de $H_2 MoO_4 . H_2O$ et du méthanol bleuissent à la lumière (108), tout comme les esters de glycols (monoéthylène, monopropylène) que nous avons préparés selon la méthode de M. POITE (75).

La présence d'esters molybdiques dans l'acide molybdique est justifiée par la microanalyse (quelques % en C) et la R.M.N. . Le solvant utilisé est le D.M.S.O. anhydre. Outre les pics des protons des méthyles à 2,6 ppm et des bandes de rotation du solvant, on trouve un singulet large à 3,45 ppm correspondant à l'eau ou (et) aux protons acides, et un singulet de faible intensité à 1,2 ppm correspondant aux protons du t-butyle.

Il ne nous a pas été possible de purifier l'acide molybdique. Dans les cas les plus défavorables, sa pureté est de 70 % , le reste est constitué par le molybdate de t-butyle (20 - 25 %) et de l'acide permolybdique (5%).

2 - 3 MOLYBDATES DE DIOL 1-2

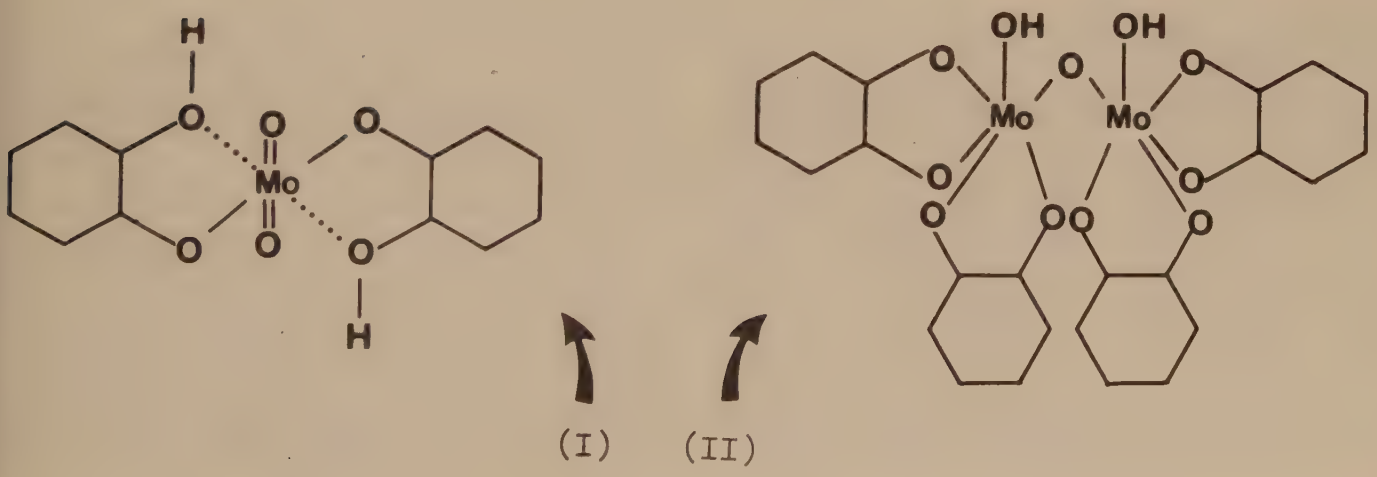
Vers la fin de la réaction d'époxydation, il apparait une poudre blanche qui, isolée, indique la présence de molybdène ainsi que d'une partie organique grâce à la microanalyse.

Nous avons fait réagir l'acide molybdique, préparé selon le modèle précédant ($MoO_2(acac)_2$ dans le t-Bu OH et excès de t-Bu OOH) avec l'époxyde de cyclohexène (excès : 3 fois). L'acide molybdique n'est pas isolé et la solution jaune au début, s'éclaircit avec l'addition de l'époxyde. On chauffe à 54° C pendant 30 minutes environ.

A une partie de la solution est rajoutée une partie égale d'éther de pétrole, une poudre blanche est obtenue, lavée à l'éther de pétrole, séchée, mise sur $CaCl_2$ à 0 - 5° C.

L'autre partie est remise à chauffer pendant 24 heures à 40° C avec de l'éther de pétrole, sans reflux. On obtient une poudre jaune qui est lavée à l'éther de pétrole, séchée, mise sur $CaCl_2$ à 0 - 5° C.

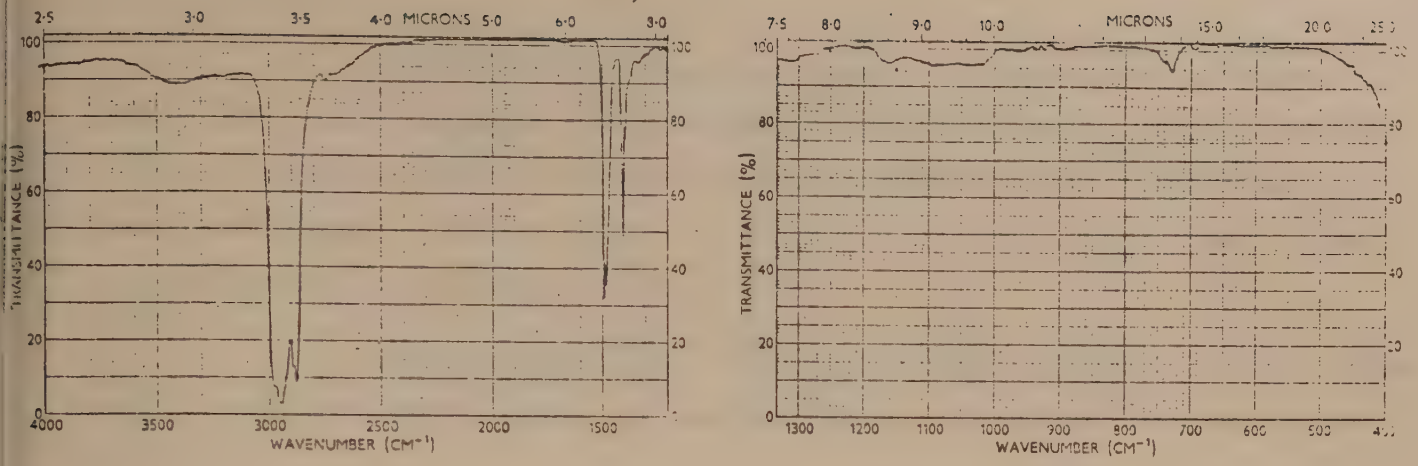
Ces deux poudres laissées à l'humidité de l'air, se décomposent rapidement en bleu de molybdène. Elles correspondent aux molybdates de cyclohexane diol sous forme monomère (I) ou dimère (II).



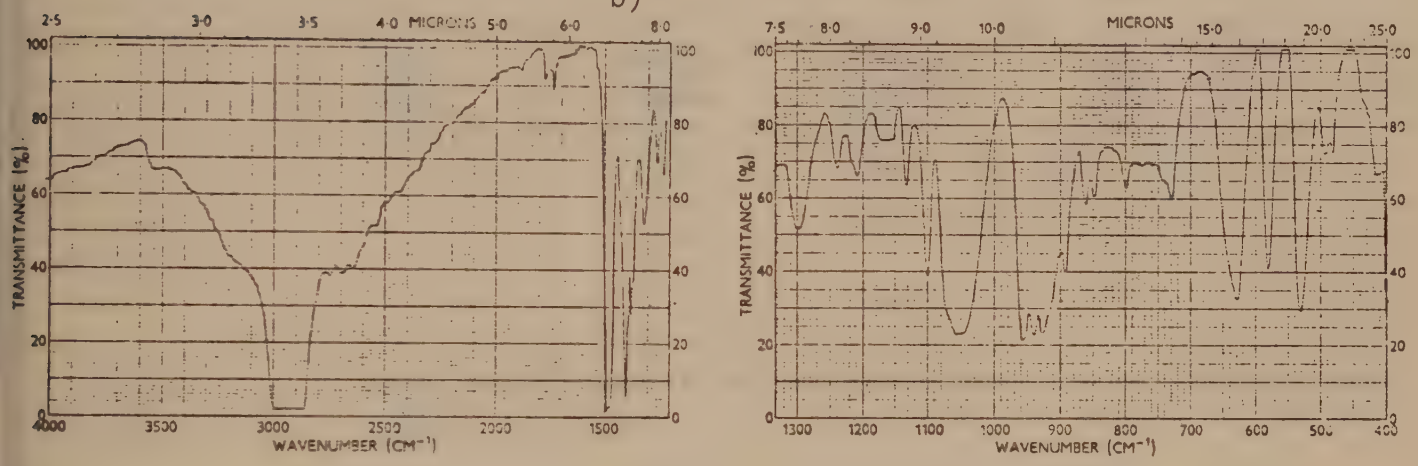
(I) (II)

Les spectres I.R. (réalisés dans le nujol) (figure 1) montrent la présence de liaison $\nu_{(O-H)}$ vers 2600 - 3200 cm^{-1} et la présence de bandes caractéristiques du Mo = O entre 900 et 960 cm^{-1} pour (I) et une bande caractéristique du pont Mo-O-Mo vers 700 cm^{-1}. Nous retrouvons les bandes caractéristiques des liaisons C-H, C-C et C-O du cyclohexane diol-1,2.

a)



b)



c)

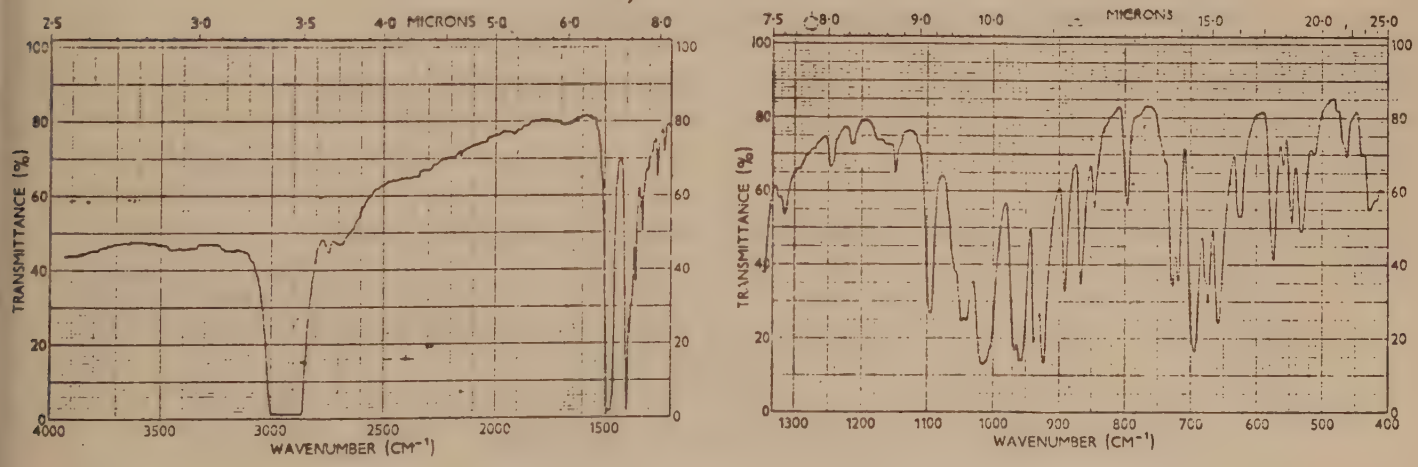
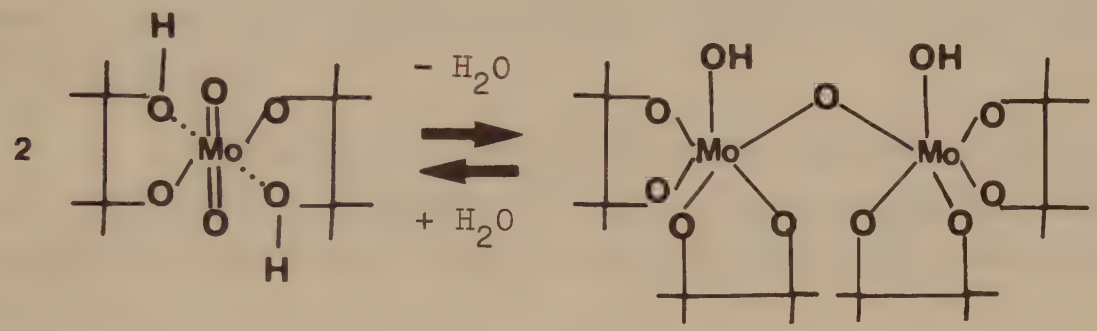


Fig. 1 : Spectres I.R. des molybdates de cyclohexane diol.

a) Nujol b) Monomère c) Dimère

Le molybdate de cyclohexane diol (I), blanc, et son dimère (II) jaune, sont obtenus d'après R.A. SHELDON à partir de Mo O_2 $(acac)_2$, tBuOOH et le cyclohexane diol-1,2. Selon que le diol est cis ou trans, le molybdate (I) sera cis ou trans, alors qu'en fin de réaction d'époxydation cette poudre blanche est identique au molybdate I trans (110).

La dimérisation du complexe molybdène (6)-diol-1,2 est d'autant plus facile que le diol possède une fonction hydroxy portée par un carbone tertiaire (111).



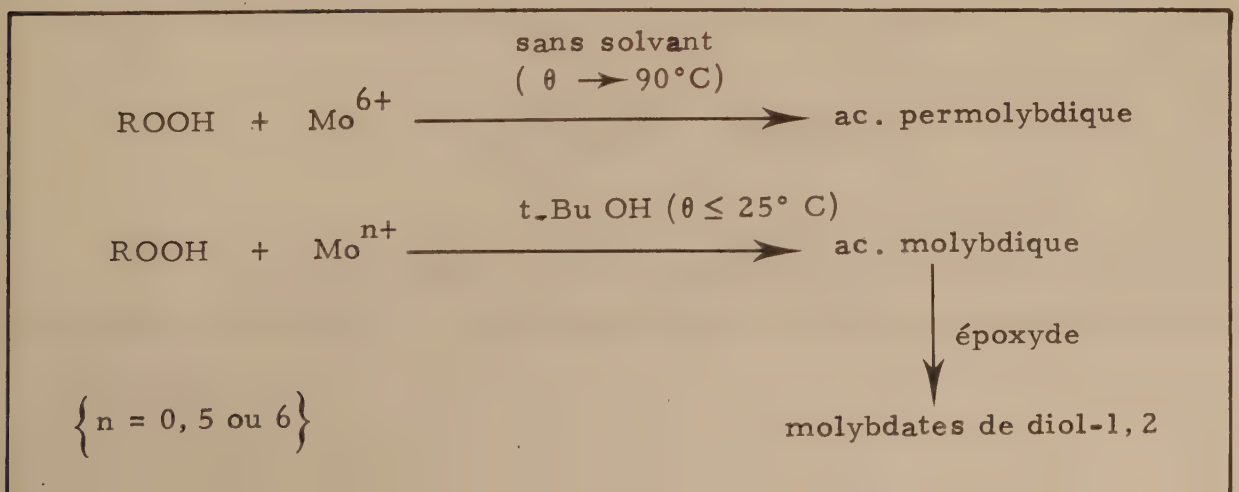
Nous avons comparé les complexes obtenus (I) et (II) avec ceux cités par R.A. SHELDON (110).

F (I) : 182 - 186° C (avec décomposition)

F (II) : 200 - 207° C (avec décomposition)

La microanalyse confirme également les formules.

On peut résumer les observations mises en évidence au cours de ce chapitre.



CHAPITRE 3 : ETUDES CINETIQUES

La cinétique est étudiée dans une fiole à fond plat de 250 ml munie d'une agitation magnétique, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant surmonté d'un piège à $Ca\ Cl_2$ et d'une pastille en caoutchouc au travers de laquelle on prélève les échantillons.

La réaction peut être réalisée indifféremment en présence ou en absence d'azote, l'air n'ayant pratiquement aucune influence sur le déroulement de la réaction.

Nous avons mesuré la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde par dosage de l'hydroperoxyde et vérifié également que sa décomposition entrainait la formation d'époxyde avec une sélectivité voisine et supérieure à 95 %.

On dissout d'abord $Mo\ O_2\ (acac)_2$ dans 100 ml de tBu OH, on rajoute 80 ml de cyclohexène, puis 10 ml d'hydroperoxyde de t-butyle. La température est maintenue constante à 54° C.

Nous avons déterminé l'ordre de la réaction par rapport à l'hydroperoxyde, à l'oléfine et au catalyseur, puis E_a, ΔH et ΔS.

3 - 1 ORDRE PAR RAPPORT A L'HYDROPEROXYDE.

Pour toutes les cinétiques effectuées, le graphe $\log\left[ROOH\right] = f(t)$ est assimilable à une droite où la cinétique est alors justifiable du premier ordre et la pente k de la droite $Log\left[ROOH\right] = f(t)$ exprime la constante de vitesse de la réaction de décomposition de l'hydroperoxyde.

$$-\frac{d\left[ROOH\right]}{dt} = k.\left[ROOH\right]$$

On a observé une décomposition rapide (de t = 0 à t = 1 à 2 minutes) de quelques % d'hydroperoxyde (< 5 %) avec une sélectivité faible en époxyde.

3 - 2 ORDRE PAR RAPPORT A L'OLEFINE

Nous avons étudié la décomposition de l'hydroperoxyde en variant les concentrations initiales en cyclohexène. Afin d'être toujours dans les mêmes conditions de volume, nous remplaçons la quantité manquante de cylohexène par le cyclohexane, inerte vis-à-vis de l'hydroperoxyde, de l'oléfine et du catalyseur (figure 2). On trace k en fonction des concentrations initiales en cyclohexène (figure 3, Tableau 5).

Fig. 2 :

Variation de log [ROOH] en fonction du temps

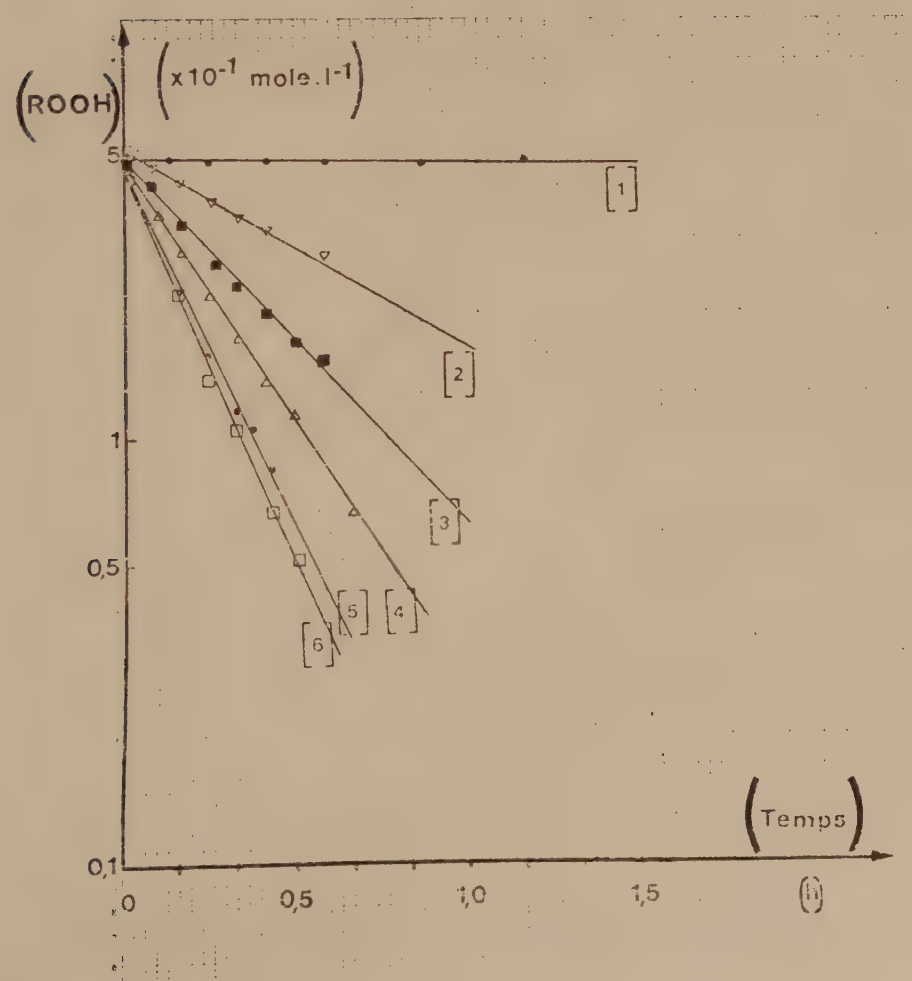
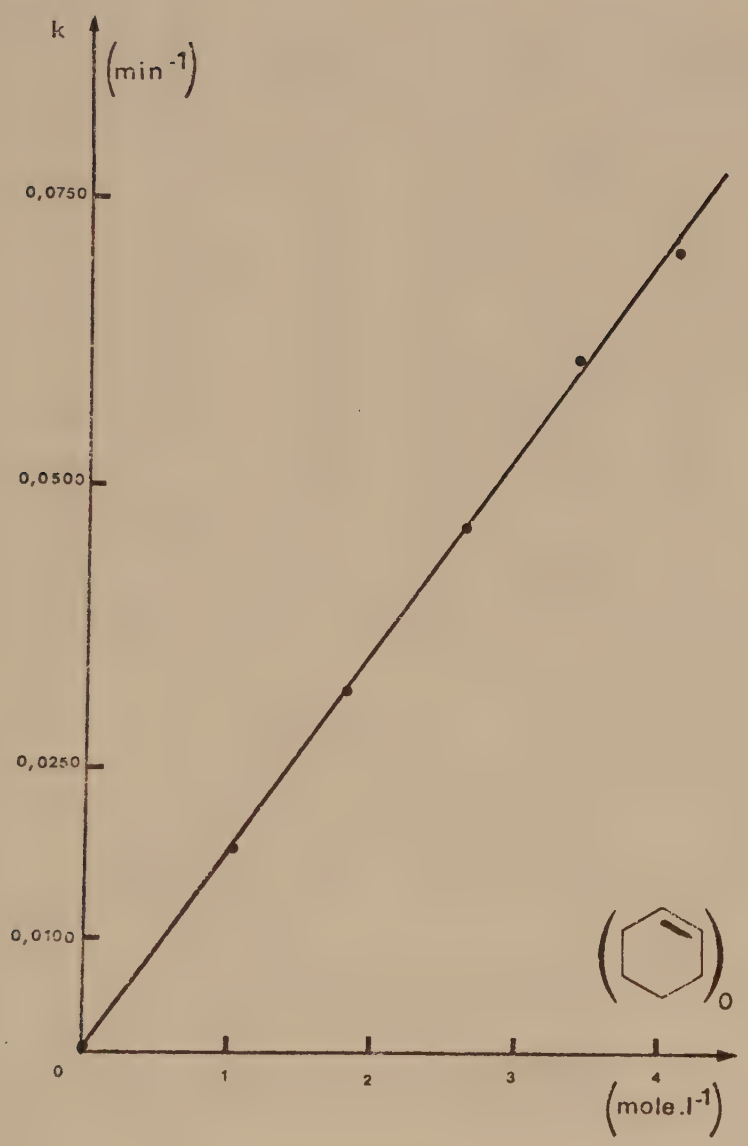


Fig. 3 :



Variation de k en fonction de $\left[\text{C}_6\text{H}_8\right]_0$

Tableau 5

$k = f\left[\text{C}_6\text{H}_{10}\right]_0$ et $k_2 = f\left[\text{C}_6\text{H}_{10}\right]_0$

$\left[Mo\,O_2\,(acac)_2\right]_0 = 17,7 \cdot 10^{-4}$ mole/l , solvant : tBu OH,

$\left[tBu\,OOH\right]_0 = 0,450$ à $0,470$ mole/l.

Essais	$\left[\text{C}_6\text{H}_{10}\right]_0$ (mole/l)	k (min^{-1})	k_2 ($(mole.l^{-1})^{-1}.min^{-1}$)
1	0	0,0005	~ 0
2	1,04	0,0180	0,0199
3	1,82	0,0324	0,0201
4	2,61	0,0467	0,0204
5	3,39	0,0643	0,0207
6	4,17	0,0730	0,0198

$$k = k' \cdot \left[\text{C}_6\text{H}_{10}\right]_0 \qquad k' = 0,0175 \ (mole \cdot l^{-1})^{-1} \cdot min^{-1}$$

L'ordre par rapport à l'oléfine est un, dans le domaine étudié : 0 à 4,17 mole/l de cyclohexène.

L'équation de vitesse peut s'écrire :

$$v = k_2 \left[ROOH\right] \cdot \left[\text{C}_6\text{H}_{10}\right]$$

$$k_2\, t = \frac{1}{\left[ROOH\right]_0 - \left[\text{C}_6\text{H}_{10}\right]_0} \text{Log} \left(\frac{\left[ROOH\right]}{\left[ROOH\right]_0} \cdot \frac{\left[\text{C}_6\text{H}_{10}\right]_0}{\left[\text{C}_6\text{H}_{10}\right]} \right)$$

Dans le domaine étudié, la valeur moyenne de :

$$k_2 = 2,02 \cdot 10^{-2} \ (mole \cdot l^{-1})^{-1} \cdot min^{-1}$$

Pour une conversion de l'hydroperoxyde jusqu'à 80 % , l'oléfine est convertie en époxyde avec une sélectivité supérieure ou égale à 95 %, on peut proposer que l'ordre par rapport à l'oléfine est un.

3 - 3 ORDRE PAR RAPPORT AU MOLYBDENE

Nous avons fait varier la concentration initiale en $\left[Mo\ O_2(acac)_2\right]_\circ$ (Tableau 6).

Tableau 6

$$k = f\left(\left[Mo\ O_2\ (acac)_2\right]_\circ\right) \quad \text{et} \quad k_2 = f\left(\left[Mo\ O_2\ (acac)_2\right]_\circ\right)$$

$\left[\bigcirc\right]_\circ$ = 4,17 mole/1 , solvant : tBu OH

$\left[tBu\ OOH\right]_\circ$ = 0,450 à 0,470 mole/1.

Essais	$\left[Mo\ O_2\ (acac)_2\right]_\circ$ (mole/1) x 10^{-4}	k (min^{-1})	k_2 ($((mole.l^{-1})^{-1}.min^{-1}$)
1	0	~ 0	~ 0
2	2,98	0,0129	0,00322
3	6,21	0,0272	0,00664
4	6,26	0,0181	0,00540
5	11,6	0,0444	0,0115
6	17,7	0,0730	0,0202
7	26, 1	0,101	0,0249
8	39,5	0,154	0,0402

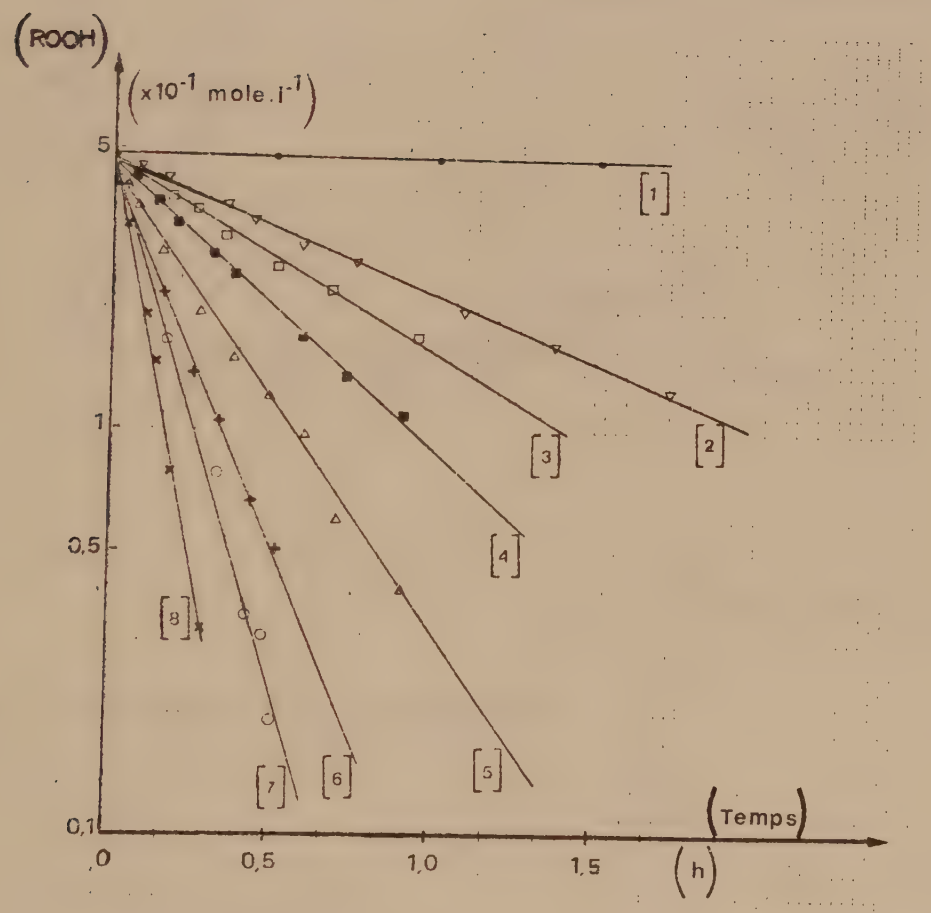
k et k_2 varient linéairement avec $\left[Mo\ O_2\ (acac)_2\right]_\circ$

(figures 4, 5, 6).

$$\begin{cases} k = k'' \cdot \left[Mo\ O_2\ (acac)_2 \right]_o \\ k_2 = k'_2 \cdot \left[Mo\ O_2\ (acac)_2 \right]_o \end{cases} \qquad \begin{cases} k'' = 38{,}6 (mole.l^{-1})^{-1}.\ min^{-1} \\ k'_2 = 10{,}0\ (mole.l^{-1})^{-2}.\ min^{-1} \end{cases}$$

D'où l'ordre par rapport au molybdène introduit est un dans le domaine étudié.

Fig. 4 :



Variation de log $\left[ROOH \right]$ en fonction du temps

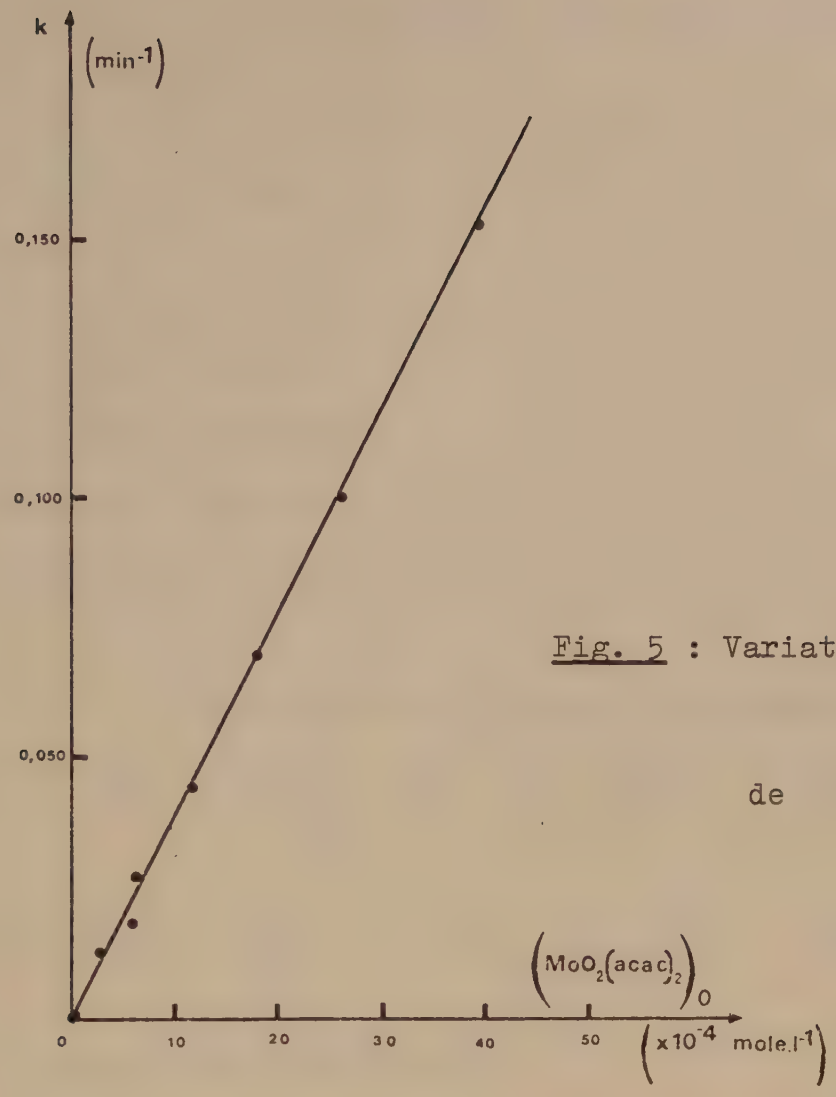


Fig. 5 : Variation de k en fonction de $\left[MoO_2(acac)_2\right]_o$

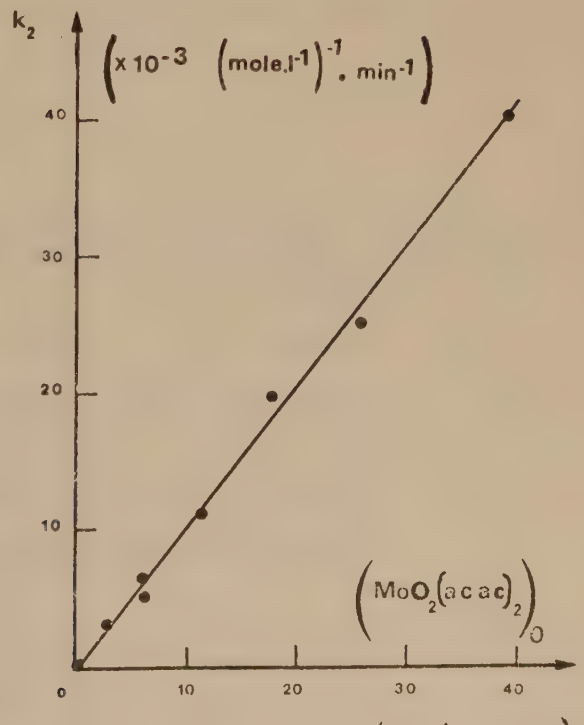


Fig. 6 : Variation de k_2 en fonction de $\left[MoO_2\ (acac)_2\right]_o$

3 - 4 CALCUL DE Ea , ΔH ET ΔS

L'énergie d'activation est donnée par l'équation d'Arrhénius :

$$k = k_o \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

k = constante de vitesse

k_o = constante d'action

Ea = énergie d'activation

R = 1,986 cal. mole^{-1} . (^oK)$^{-1}$

T = température absolue (^oK)

On peut calculer ΔH et ΔS à deux températures différentes

$$\Delta H = 4,57 \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \log \left(\frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{T_2}{T_1} \right) \qquad (\text{cal. mole}^{-1})$$

$$\Delta S = -47,21 + \frac{\Delta H}{T_1} + 4,57 \log \frac{k_1}{T_1} \qquad (\text{cal.mole}^{-1} . (^oK)^{-1})$$

(k doit être exprimée en sec^{-1})

Nous avons étudié la variation de k , constante de vitesse de la décomposition de l'hydroperoxyde du premier ordre en fonction de T et 1/T (figure 7, tableau 7).

Tableau 7

$k = f(T)$ et $f(1/T)$

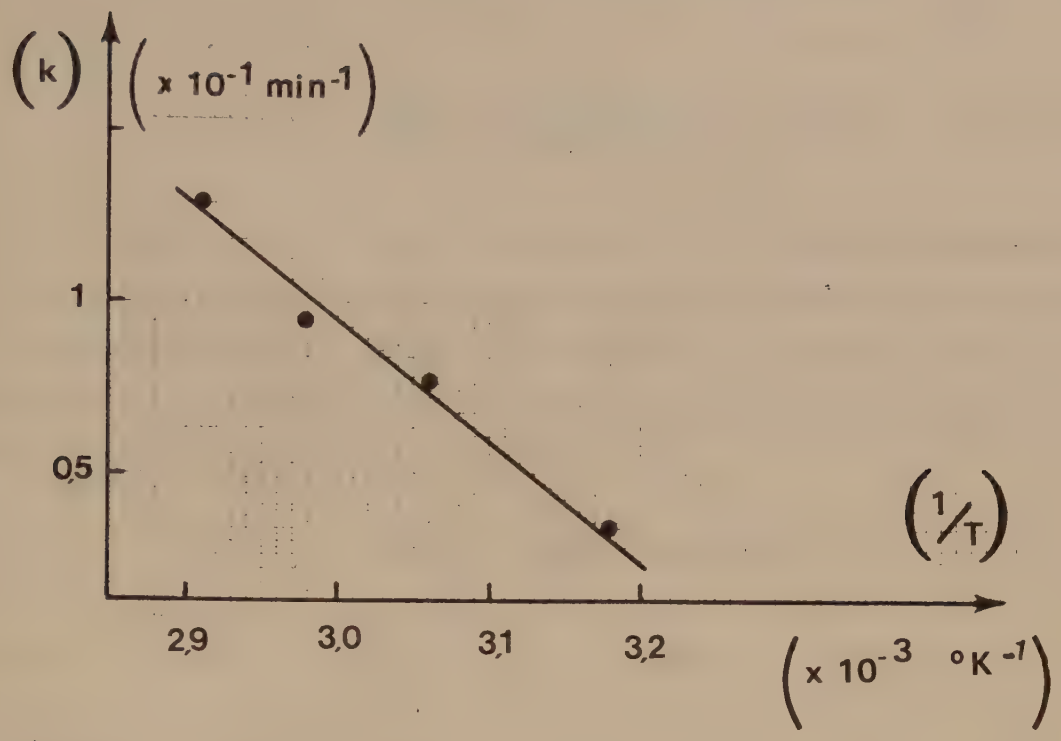
$\left[Mo\ O_2(acac)_2\right]_o = 1,77 \cdot 10^{-3}$ mole/l ; $\left[\bigcirc\right]_o = 4,17$ mole/l ;

solvant : tBu OH ; $\left[tBu\ OOH\right]_o = 0,45$ mole/l

Essais	k (min^{-1})	T (^oK)	1/T (^oK)$^{-1}$ x 10^{-3}
1	0,0402	314	3,18
2	0,0730	327	3,06
3	0,0930	336	2,98
4	0,151	343	2,91

Fig. 7 :

Variation de log k en fonction de 1/T



$Ea = 10,0 \pm 0,5$ K cal.mole^{-1}

$\Delta H = 9,4$ Kcal . mole^{-1}

$\Delta S = -43$ ue

(dans le domaine de température étudié)

La décomposition de l'hydroperoxyde avec molybdène mais sans oléfine, et sans molybdène mais avec oléfine, dans le t-butanol étant pratiquement nulle, l'entropie élevée de l'époxydation peut expliquer une réaction trimoléculaire.

Avant de proposer notre mécanisme, il serait intéressant de décrire ceux ayant fait l'objet de publications.

CHAPITRE 4 :

DISCUSSIONS ET PROPOSITIONS DE MECANISME

4 - 1 PROPOSITIONS DEJA FAITES

En 1967, F. MASHIO et S. KATO (32) étudient l'époxydation de l'octène-1 par les hydroperoxydes de t-butyle et de cumyle en présence de $Mo\ O_3$. Ce dernier étant peu soluble, ils invoquent un complexe catalyseur - hydroperoxyde à la surface ; la nature électrophile de l'oxygène peroxydique est exaltée par la formation de ce complexe.

$$ROOH + n\,Mo\,O_3 \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} [complexe]$$

$$[complexe] + >C=C< \xrightarrow{k_2} >C\overset{O}{-}C< + ROH + n\,Mo\,O_3$$

$$-\frac{d[ROOH]}{dt} = \frac{d\left[>C\overset{O}{-}C<\right]}{dt} = k\,.\,[ROOH].[>C=C<].[Mo\,O_3]^n$$

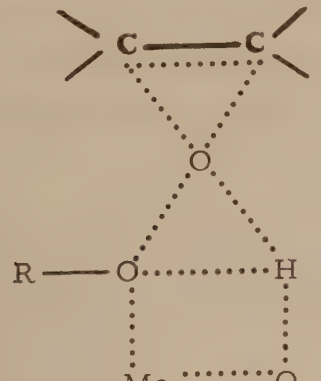
La réaction effectuée dans le cumène entraîne une augmentation de la vitesse de 6 fois, par rapport au dioxanne.

Cet effet de solvant est montré dans un article plus récent (112). Le dioxanne est considéré plus basique que le tButanol, et désactive l'hydroperoxyde. La vitesse de formation du complexe est retardée.

$$ROOH + solvant \underset{}{\overset{K\ solv.}{\rightleftharpoons}} ROOH_{solv.}$$

$$ROOH_{solv.} + catalyseur \underset{}{\overset{K'}{\rightleftharpoons}} [complexe] + solvant$$

Ils proposent une structure pour le complexe hydroperoxyde-catalyseur-oléfine.



L'indétermination de l'ordre par rapport au molybdène pourrait s'expliquer , d'après nous, par une mauvaise solubilité. Cela rend aléatoire un ordre bien déterminé, malgré des concentrations initiales en hydroperoxyde constantes.

M.N. SHENG et J.G. ZAJACEK (79) trouvent l'équation de vitesse :

$$v = k \cdot [ROOH] \cdot [>C = C<] \cdot [Mo^{n+}]$$

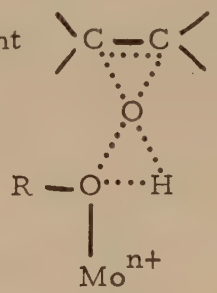
En utilisant du molybdène 0 : ($Mo(CO)_6$) , 4 : (MoO_2) , 5 : ($MoCl_5$) ou 6 : ($MoO_2(acac)_2$) , acide phosphomolybdique et son sel de sodium, en solution dans le méthanol avec l'hydroperoxyde de cumène et le méthyl-2 pentène-2, à 110° C, ils obtiennent des rendements en époxyde de l'ordre de 80 % , ce qui leur permet de proposer l'existence d'une forme active du catalyseur à une valence fixe (n^+)

$$ROOH + Mo^{m+} \xrightarrow[\text{réduction}]{\text{oxydation ou}} Mo^{n+}$$

$$Mo^{n+} + ROOH \rightleftharpoons [ROOH \ldots\ldots Mo^{n+}]$$

$$[ROOH \ldots\ldots Mo^{n+}] + >C = C< \rightarrow >C\overset{O}{\frown}C< + ROH + Mo^{n+}$$

avec un complexe π intermédiaire assez semblable au précédant



Les vitesses d'époxydation sont d'autant plus rapides que les oléfines sont plus substituées. La stéréospécificité est également montrée pour les butène-2 cis et trans donnant les époxydes correspondants.

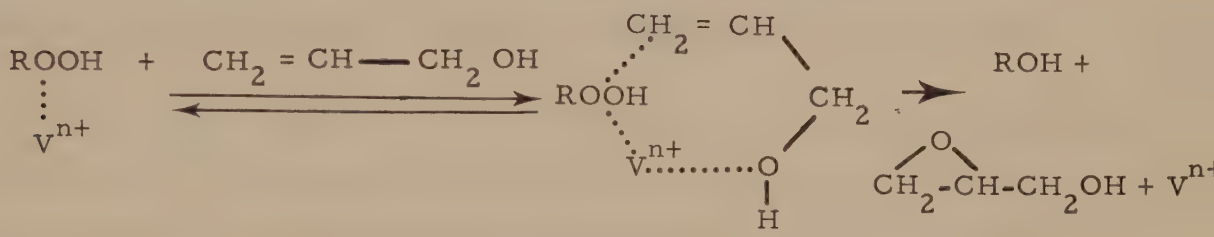
Ces deux effets sont signalés par D. SWERN (43) pour l'époxydation des oléfines par les peracides , sans catalyseur.

D'autre part, la présence de l'oxygène de l'air ne ralentit pas la vitesse, mais réduit la " durée de vie " du catalyseur, dans le cas où il est recyclé plusieurs fois, et le ligand CO, dans $Mo(CO)_6$, serait déplacé par l'hydroperoxyde.

Nous pensons que le molybdène, introduit à la valence O, s'oxyde à son degré maximum , c'est-à-dire 6 et nous avons vérifié que l'oxygène de l'air était sans effet sur le catalyseur.

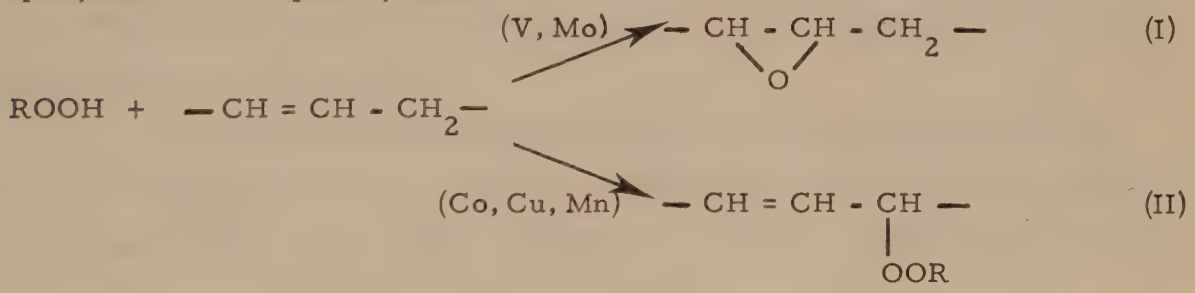
Dans un autre article de M.N. SHENG et J.G. ZAJACEK (113), il est signalé la formation de monoépoxydes en partant de diènes. La présence catalytique d'hydroquinone est pratiquement sans effet sur le rendement en époxyde.

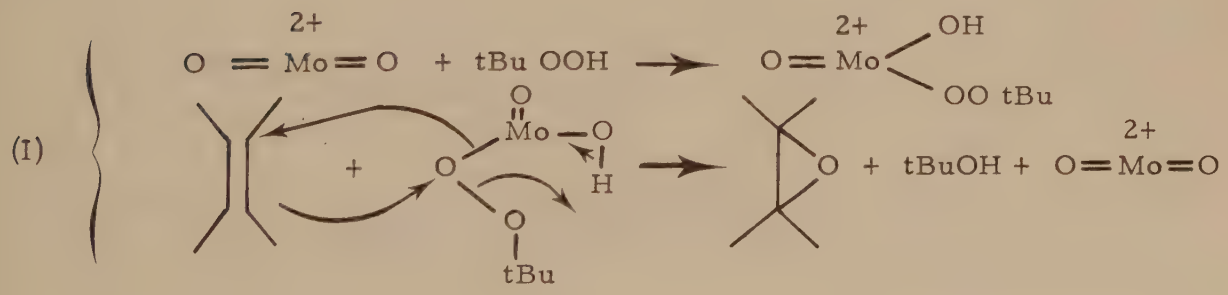
Les alcools de type allylique sont époxydés avec de meilleurs rendements en présence de sels de vanadium, plutôt que de molybdène.

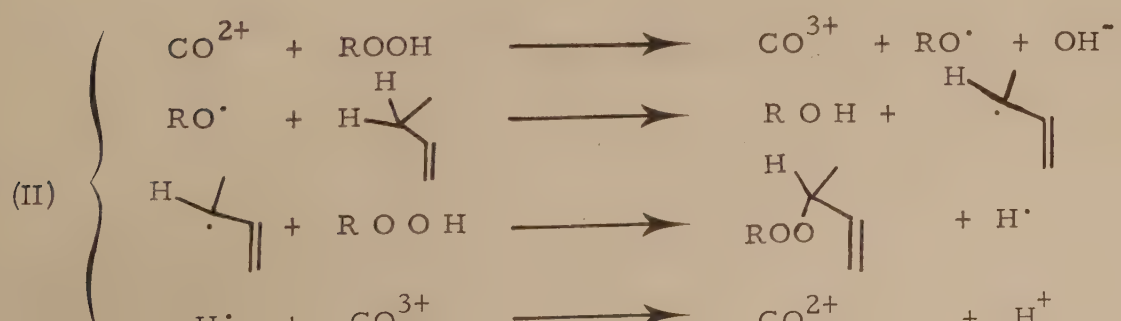


Cette différence s'explique par le fait que le vanadium se complexe mieux avec les alcools (vérifiée par une étude cinétique).

L'étude de l'action des hydroperoxydes sur les polymères insaturés en présence des métaux de transition est réalisée par W.DITTMANN (83) qui propose deux mécanismes selon que le métal favorise la réaction d'époxydation ou de peroxydation.







Dans le cas (I) l'intermédiaire actif serait un peroxyde entre le molybdène et le radical organique, dans le cas (II), un mécanisme radicalaire avec oxydo-réduction du métal.

Ces réactions sont inhibées par l'eau.

Le dérivé perester invoqué est critiqué, il serait, par analogie avec les peroxydes organiques, non réactif comme agent époxydant. Le spectre I.R. du " perester " est semblable à l'acide molybdique que nous obtenons.

R.R. HIATT publie , en 1968 (80), un mécanisme sur l'époxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de t-butyle en présence de $VO(acac)_2$, semblable à un modèle de catalyse enzymatique décrit par MICHAELIS-MENTEN (114 - 116), soutenue par l'étude cinétique.

$$\text{vitesse} = \frac{K \,.\, [\text{catalyseur}]_o}{\frac{1}{[ROOH]Kp} + 1}$$

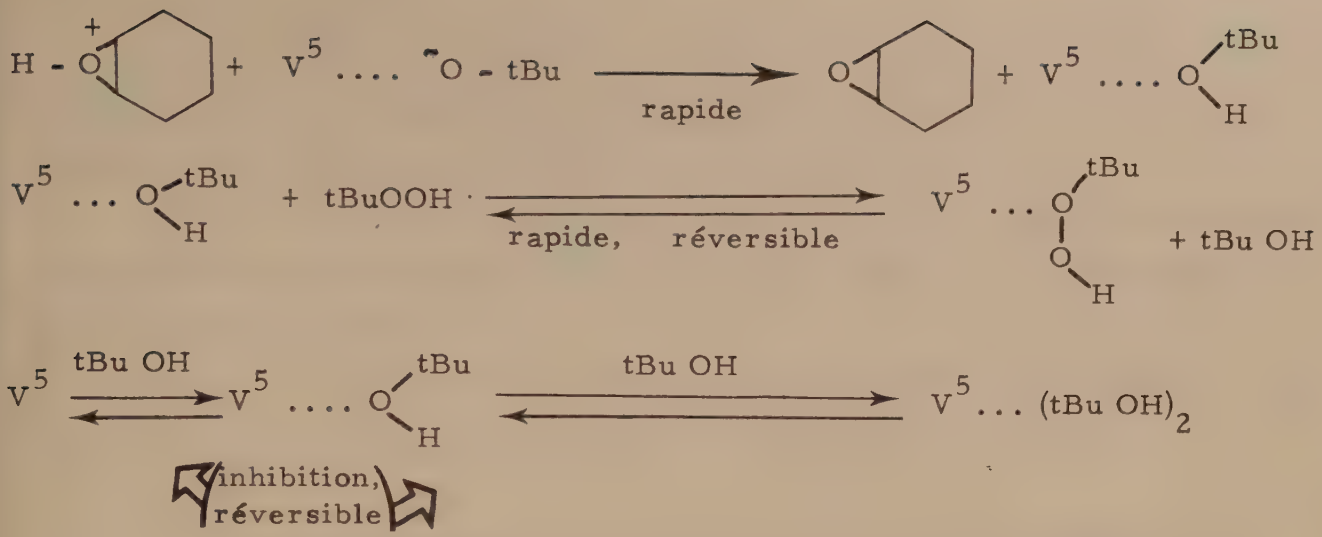
Kp est une constante d'association hydroperoxyde-catalyseur. Il est également montré l'ordre un , pour le catalyseur, dans le domaine $6 \,.\, 10^{-5}$ à $1,2 \,.\, 10^{-3}$ M , et l'ordre un , pour l'oléfine, dans le domaine 0,0875 à 1,795 M. Par contre, l'ordre par rapport à l'hydroperoxyde ne correspond pas à un nombre entier.

L'introduction du t-butanol ralentit la vitesse d'époxydation, qui est encore plus ralentie par l'addition d'acétonitrile ; alors que le peroxalate de di t-butyle connu pour sa facilité à induire les réactions radicalaires est sans effet.

$$VO(acac)_2 \xrightarrow[\text{rapide, irréversible}]{tBuOOH} V^5$$

$$V^5 + tBu\,OOH \underset{\text{rapide, réversible}}{\overset{Kp}{\rightleftharpoons}} V^5 \ldots O(tBu)-O-H$$

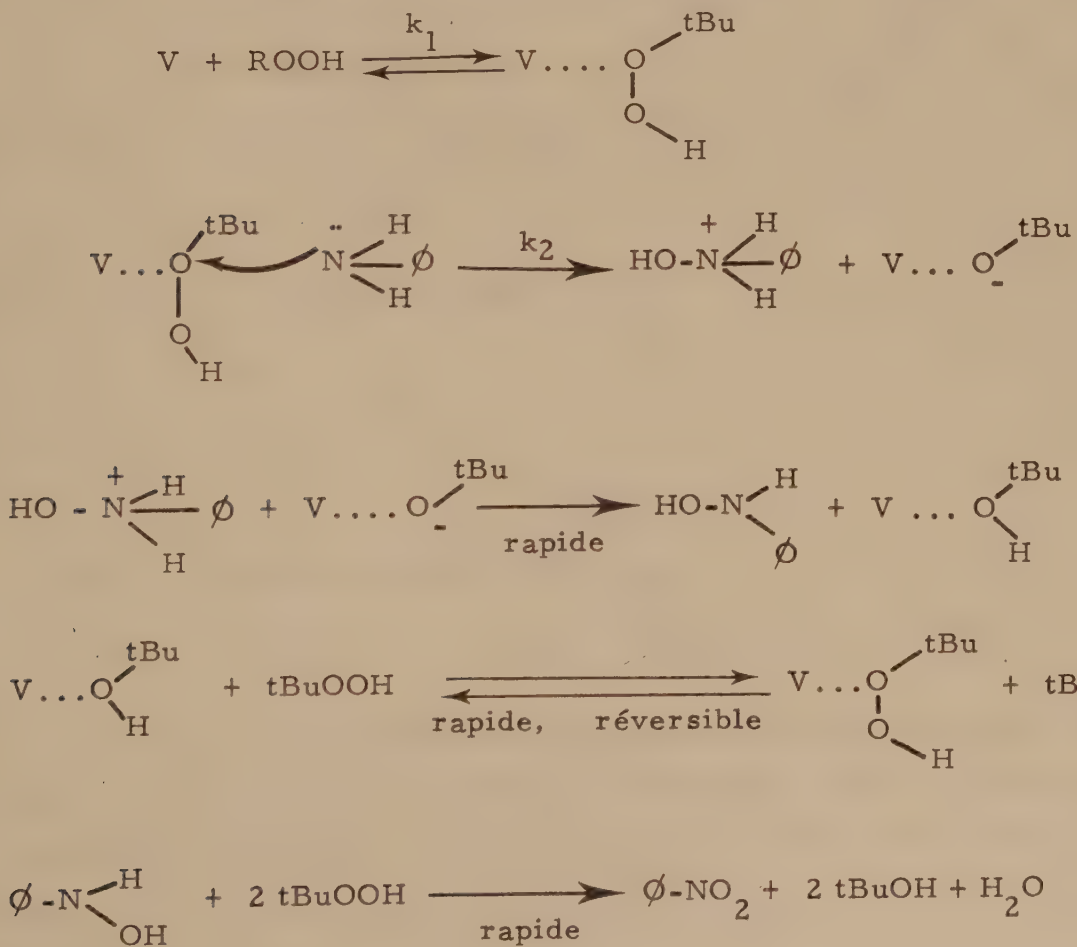
$$V^5 \ldots O(tBu)-O-H + \text{cyclohexène} \xrightarrow{k} H-O^+\text{(époxyde)} + V^5 \ldots O^- - tBu$$



Ce mécanisme est fondé uniquement sur des considérations cinétiques. Aucune justification structurale n'est produite.

Ils proposent un mécanisme similaire pour l'oxydation de l'aniline en nitrobenzène en présence de tBuOOH et de VO $(acac)_2$ (115).

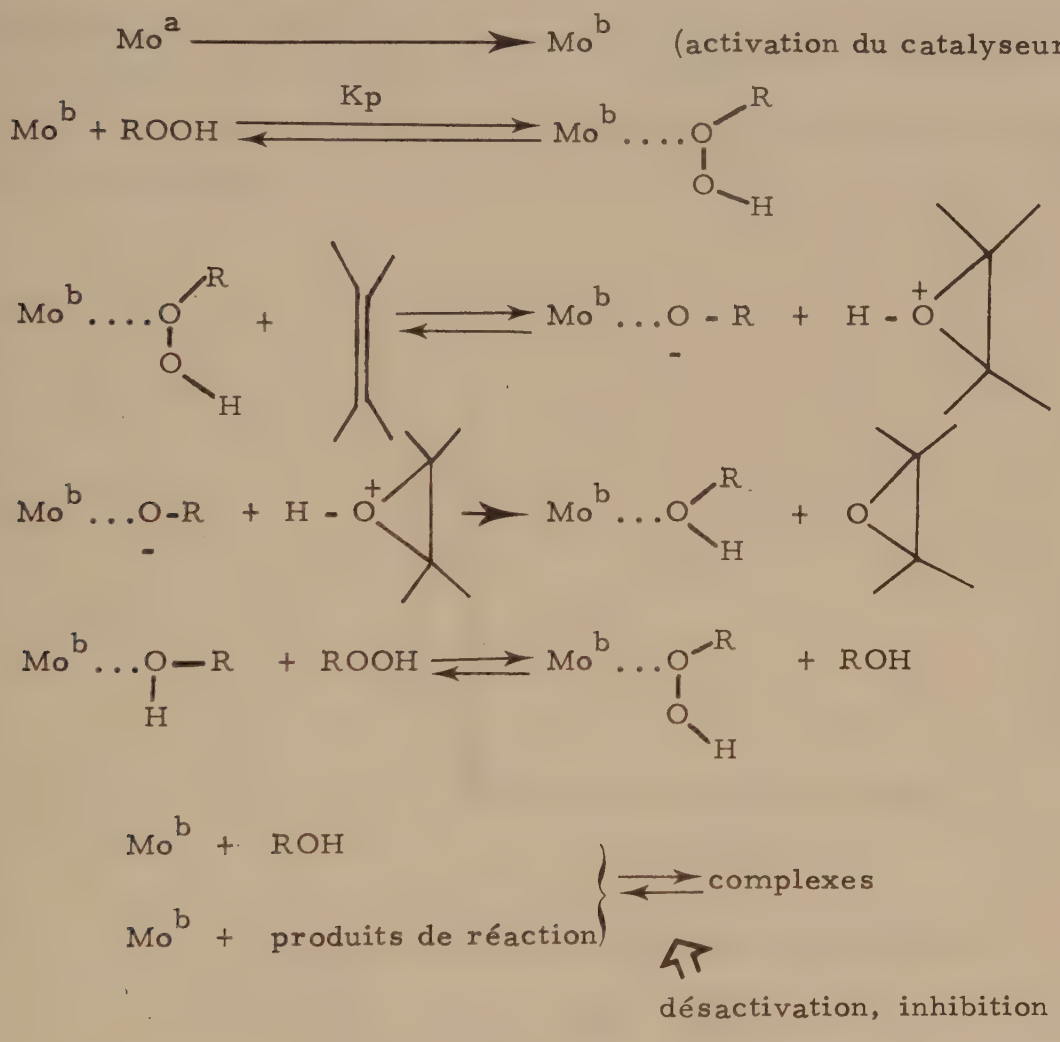
Activation du catalyseur (rapide)



Quant au molybdène, il a été décrit par G.R. HOWE et R.R. HIATT (81) dans l'époxydation du styrène par l'hydroperoxyde de t-butyle en présence de naphténate de molybdène dans le benzène à 60° C.

L'étude cinétique montre que l'ordre, par rapport au catalyseur, à l'hydroperoxyde et à l'oléfine est égal à un dans les 3 cas et indépendante vis-à-vis du t-butanol rajouté.

Le groupe nitro en méta ralentit la vitesse d'époxydation, elle est accelérée par la présence du groupe méthyle en para.



Le même mécanisme est proposé pour le molybdène et pour le vanadium, alors que les cinétiques sont différentes. Dans le cas du molybdène la constante d'équilibre Kp de l'association ROOH - catalyseur est beaucoup plus faible, ce qui entraîne une simplification pour l'équation de Michaelis-Menten

$$\text{vitesse} = \frac{K \cdot \left[\text{catalyseur}\right]_o}{\frac{1}{\left[ROOH\right] \cdot Kp} + 1} \simeq K \cdot Kp \cdot \left[\text{catalyseur}\right]_o \cdot \left[ROOH\right]$$

L'effet inhibiteur du t-butanol est également plus faible, la désactivation du catalyseur peut être causée par une réaction ultérieure avec les produits de la réaction. Nous avons pu identifier en fin de réaction du molybdate de diol-1,2 provenant de l'acide molybdique et de l'époxyde.

Cependant, dans le cas où le solvant est le styrène, l'ordre par rapport au molybdène semble être indéterminé. La constante du premier ordre de décomposition de l'hydroperoxyde n'est proportionnelle au molybdène que dans le domaine 0,2 à 5,5 . 10^{-4} atome.g Mo/Kg (figure 8).

Par contre, en passant aux échelles log x log, ils trouvent un ordre apparent initial de 3/2 puis 1/2 aux concentrations en molybdène plus élevées.

Cet effet pourrait, d'après eux, être dû à un manque de solubilité du catalyseur.

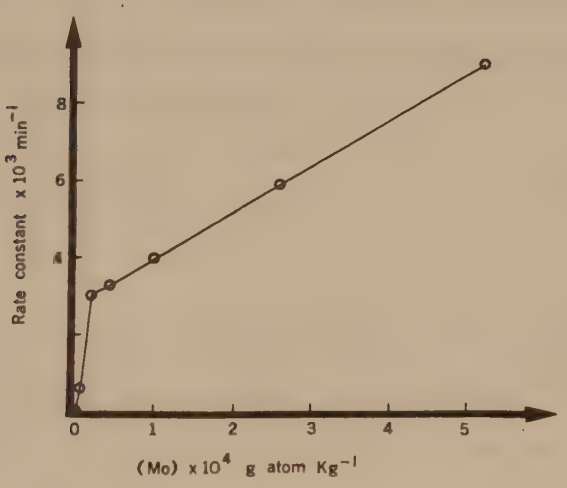
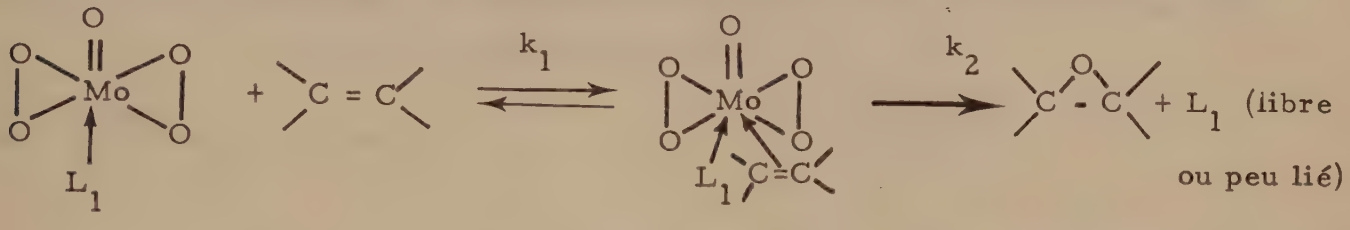


Fig. 8 First-order rate constants *vs.* catalyst concentration.

Nous avons tenu à vérifier ce phénomène. Effectivement, dans le cas de l'époxydation du propylène par l' α -hydroperoxy isobutyrate de t-butyle et en présence de naphténate de molybdène, où l'oléfine est en gros excès (oléfine/ ROOH ~ 100/1) nous obtenons un ordre 1/2 dans le domaine décrit par HOWE et HIATT (voir deuxième partie).

Dans une étude légèrement différente (116), H. MIMOUN, I.SEREE DE ROCH et L. SAJUS utilisent un complexe peroxydique covalent du molybdène 6 pour époxyder les oléfines (solvants chlorés en général et température ambiante).



+ complexe semi-réduit

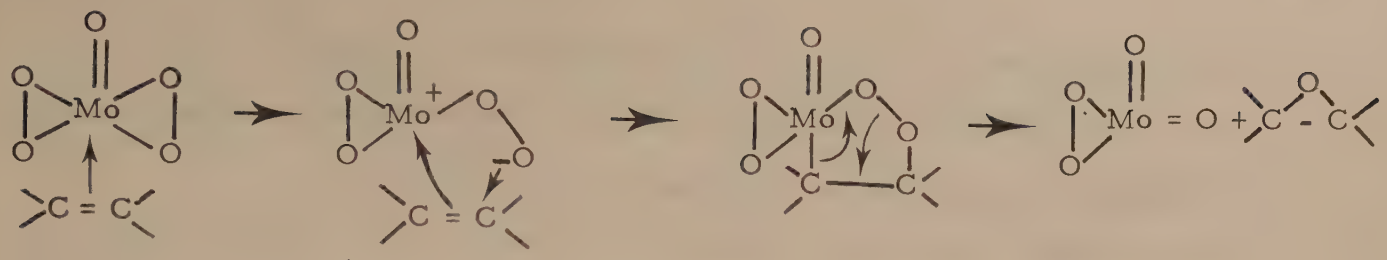
Dans la vitesse d'époxydation, la diminution de la concentration en fonction peroxydée est du premier ordre. Alors qu'en augmentant la concentration en oléfine, la constante du premier ordre observée semble tendre vers une asymptote. Ce qui donne comme vitesse :

$$v = \frac{a\,[O - O]\cdot[>C = C<]}{b + c\cdot[>C = C<]} \qquad a,\ b,\ c = C^{tes}$$

Cette réaction est stéréospécifique.L'effet d'inhibiteurs de radicaux est sans influence, par contre, l'introduction de molécules à pouvoir électron-donneur élevé (HMPT, DMF, DMA, ...) ralentit la vitesse, le ligand ajouté prenant la place de l'oléfine.

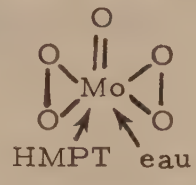
Il est également observé que les oléfines les plus substituées par des groupements alcoylés, donc nucléophiles, sont plus facilement époxydées.

On remplace le coordinat fortement donneur tel que l'HMPT par un coordinat faiblement donneur tel que l'oléfine qui va créer sur le métal une déficience de charge et ouvrir le pont peroxydique, former un dipole 1-3 $Mo^{+} - O - O^{-}$ susceptible de s'additionner cycliquement sur l'oléfine devenue encore plus dipolarophile à la suite de sa fixation sur le métal. On peut avoir un mécanisme 1-3 dipolaire.



A la suite de ces travaux, on pouvait penser à l'existence d'un complexe peroxydé covalent de ce type comme intermédiaire dans l'époxydation des oléfines par les hydroperoxydes catalysée par le molybdène (117).

Nous avons réalisé la synthèse de



selon la méthode décrite (87).

Ensuite, nous avons époxydé le cyclohexène (4,17 mole/l) dans le t-butanol avec l'hydroperoxyde de t-butyle (0,45 mole/l.), en présence de 1,00 g de $Mo O_5 \cdot HMPT \cdot eau$ à 40° C.

Avant d'ajouter l'hydroperoxyde, le complexe peroxydé s'est réduit au contact de l'oléfine par formation d'époxyde. Après une heure de réaction, on additionne un égal volume de pentane, on recueille un précipité jaune-verdâtre dont le spectre I.R. confirme les bandes caractéristiques de l'eau (3480 cm^{-1} et 1640 cm^{-1}), du Mo = O (965 et 920 cm^{-1}), de Mo-O (810 cm^{-1}) et à 730 cm^{-1} correspondant probablement à une espèce plymérisée (Mo-O-Mo).

L'absence de fonction peroxyde et la présence de l'acidité forte, laissent prévoir une structure d'acide molybdique ayant évolué au cours de l'analyse I.R.

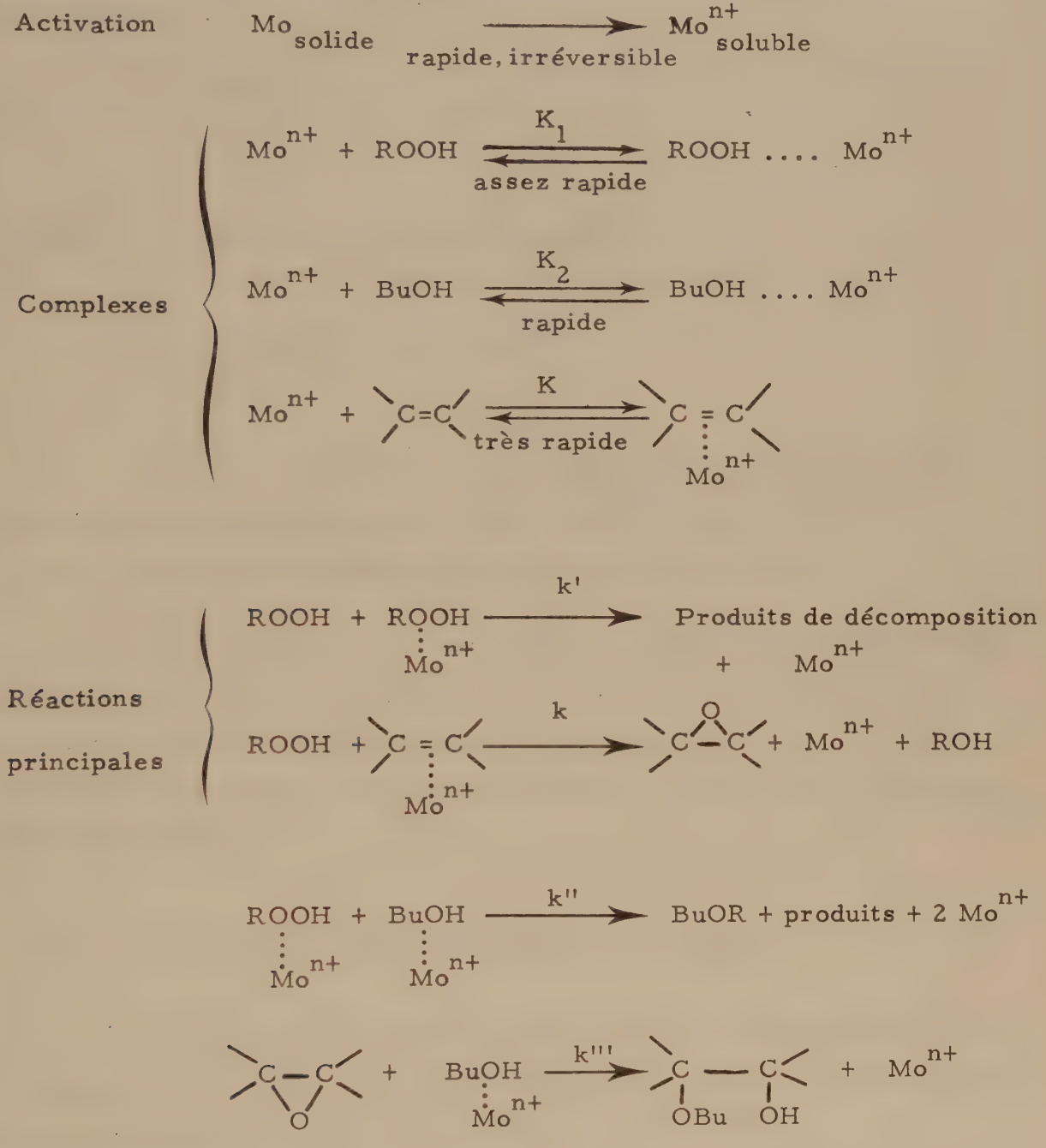
Nous avons vérifié que l'hydroperoxyde était sans action sur une solution de $Mo O_5 \cdot HMPT \cdot H_2O$ dans le t-butanol, 80 % sont recueillis inaltérés, après addition d'un égal volume de pentane. Le spectre I.R. et le dosage de O - O correspondent au produit de départ.

En concentrant le reste du filtrat, puis en rajoutant encore du pentane, on récupère un produit jaune (~ 20 %) ayant sensiblement les mêmes propriétés mais dont le spectre I.R. décèle en plus une bande vers 730 cm^{-1} correspondant à l'espèce polymérisée Mo-O-Mo.

Cette étude nous a permis de confirmer que l'espèce active, au cours de l'époxydation, était bien l'acide molybdique et non une espèce peroxydée.

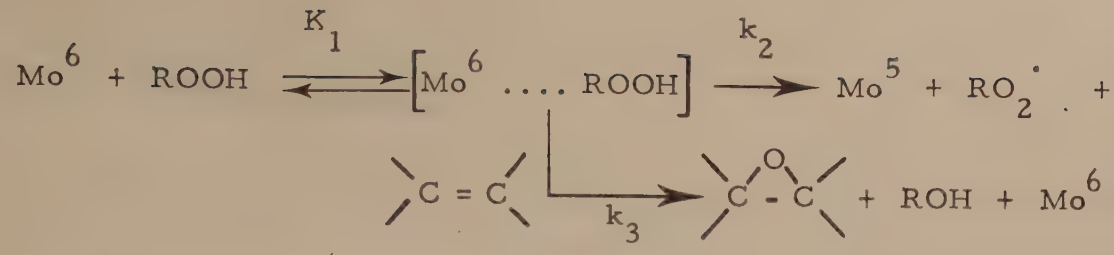
Selon M.I. FARBEROV et coll. (118), le mécanisme décrit est semblable à celui proposé par E.S. GOULD, R.R. HIATT (80).

Un mécanisme plus complexe, est décrit par G. DESCOTES et P. LEGRAND (119) en partant du molybdène 0 en poudre, dans un alcool I (butanol-1).



Une étude séparée (120) montre une certaine solubilité et réactivité du molybdène métal (en poudre) dans le cas de l'hydroperoxyde de cumène.

En 1973, R.A. SHELDON (82) met en évidence des molybdates de diols en fin de réaction d'époxydation.



Si le molybdène est initialement à la valence 5, il se transforme en 6 par oxydation.

$$-\frac{d\,[ROOH]}{dt} = k_2 \cdot C \cdot [ROOH] + k_3 \cdot C \cdot [ROOH] \cdot [>C=C<]$$

$$C = \frac{k_1}{k_{-1}} [Mo^6] = K_1 \cdot [Mo^6]$$

L'étape d'activation rapide produit des radicaux qui donnent des traces de composés de substitution, puis d'addition avec l'oléfine ayant des H en α et (ou) éventuellement avec le solvant non protique.

Ces propositions nous ont amené à réaliser une étude spectrale de l'activation du catalyseur (formation de l'acide molybdique), puis à noter l'effet des inhibiteurs sur le déroulement de l'époxydation et enfin à conclure par un mécanisme en accord avec ceux proposés avec toutes les observations que nous avons pu faire.

4 - 2 ETAPE D'ACTIVATION DU CATALYSEUR

Pour de nombreux auteurs, le molybdène introduit à n'importe quelle valence se transforme en une valence fixe jouant ainsi son rôle catalytique à partir de ce moment.

La mise en évidence de l'acide molybdique et de ses dérivés confirme effectivement le passage de la valence 0 ou 5, à 6.

Nous avons cherché ce que devenait le ligand acétylacétonate et ensuite, nous avons mis en évidence des radicaux libres qui peuvent expliquer un mécanisme de type Haber-Weiss.

4.2.1. Etude du Ligand.

Méthodes spectrales : R.M.N. (Varian A 60), I.R. (Perkin-Elmer 337) U.V. (Perkin-Elmer U.V. - visible 137 U.V.), R.P.E. (Varian E 3).

4.2.1.1. Résonance Magnétique Nucléaire.

Nous avons étudié l'interaction $MoO_2(acac)_2$ - tBu OOH dans le t-butanol.

Dans le tableau 8, nous reproduisons les déplacements chimiques (ppm) des protons de l'hydroperoxyde de t-butyle, de l'acétylacétonate de molybdyle, du mélange des deux en solution.

Les spectres ont été enregistrés immédiatement après le mélange des réactifs ; le T.M.S. a été utilisé comme référence.

Tableau 8

Spectres de R.M.N. des réactifs dans l'interaction molybdène-hydroperoxyde (ppm)

Essais	Réactifs	Solvant	-OOH (tBu OOH)	-OH (tBu O H)	$-CH_3$ (acac)	-CH (acac)	-CH (tBuOH, tBuOOH)
1	tBuOH	tBuOH	-	4,6	-	-	1,23
2	$MoO_2(acac)_2$ (0,1 M)	tBu OH	-	4,6	2,14	5,88	1,25
3	tBuOOH (2 M)	tBu OH	10,5	4,5	-	-	1,25
4	tBuOOH (2M) + $MoO_2(acac)_2$ (0,2M)	tBu OH	~ 5,3 ~		1,93	non décelable	1,26
5	tBuOOH (5M) + $MoO_2(acac)_2$ (0,2 M)	tBu OH	~ 5,4 ~		1,96	non décelable	1,26

L'essai 5 a montré, par ailleurs, la formation d'acide permolybdique (observé en U.V.) selon une réaction exothermique.

La diminution du déplacement chimique de 2,14 à 1,93 ou 1,96 ppm peut s'expliquer par la formation d'acétylacétone libre.

La concentration en $Mo\ O_2\ (acac)_2$ reste assez faible dans le t-butanol, c'est pourquoi nous ne pouvons observer les autres bandes caractéristiques de l'acétylacétone.

La dispariation du pic, dû au proton -OOH, peut s'expliquer par des liaisons hydrogène (121).

4.2.1.2. Infra-Rouge.

$Mo\ O_2\ (acac)_2$, au contact de tBu OOH et en présence ou en absence de t-butanol, donne des bandes entre 1750 et 1700 cm^{-1} correspondants à l'acétylacétone libre, qui sont également obtenus par action de l'eau oxygénée sur $Mo\ O_2\ (acac)_2$.

4.2.1.3. Ultra-Violet.

Nous avons utilisé des solvants spectro, dont le tButanol, l'alcool à 95 % et également de l'eau bidistillée.

La présence à 274 nm, d'une bande dûe à l'acétylacétone, libre ou lié, dans le complexe $Mo\ O_2(acac)_2$, peut éventuellement servir à des dosages quantitatifs.

Nous avons vérifié que la concentration en fonction acétylacétone reste constante au cours de l'époxydation et de la période d'activation du catalyseur.

Ceci laisse supposer la stabilité de la fonction acétylacétone qui ne subit pas de réaction, d'oxydation par exemple.

4.2.1.4. Résonance Paramagnétique Electronique (*).

En dehors des radicaux organiques ou des espèces minérales paramagnétiques, stables dans les conditions d'analyse ou de concentration stationnaire, on doit utiliser des pièges à radicaux.

Le composé utilisé le plus souvent est le méthyl-2 nitroso-2 propane (ou t-butyl nitroso) tBu-N=O qui donne un alcoyl t-butyl nitroxyde en présence de radicaux alcoylés.

(*) L'enregistrement des spectres a été fait grâce à l'aimable collaboration d'E. ELESIA, que je tiens à remercier.

$$R^{\cdot} + tBu - N = O \longrightarrow tBu - \underset{\underset{O^{\cdot}}{|}}{N} - R$$

Les composés C- nitroso s'avèrent être de bons pièges à radicaux. La présence d'un carbone tertiaire en α , simplifie le spectre car l'électron célibataire ne peut se coupler en β qu'avec les protons situés sur le radical alcoyle piégé.

A.K.HOFFMANN et coll. (122) mettent en évidence, par cette méthode, l'addition du radical t-butyle sur le t-butyl nitroso pour donner le dit-butyl nitroxyde.

Le t-butyl nitroso est dimère sous forme solide, il devient monomère en solution. Il peut également former des sous-produits (123, 124) et principalement le dit-butylnitroxyde par photolyse ou par thermolyse.

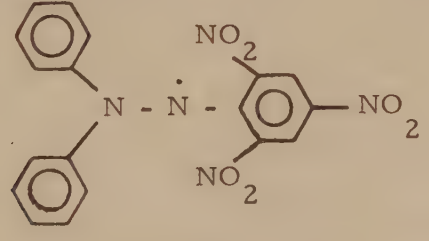
$$tBu - N = O \xrightarrow{h\nu} tBu^{\cdot} + {}^{\cdot}NO$$

$$tBu^{\cdot} + tBu - N = O \longrightarrow tBu - \underset{\underset{O^{\cdot}}{|}}{N} - tBu$$

(a_N = 13, 5 à 15 gauss selon le solvant).

Pour cette raison, l'enregistrement se fera dans l'obscurité , à l'abri de la lumière et à température ambiante de 18° C.

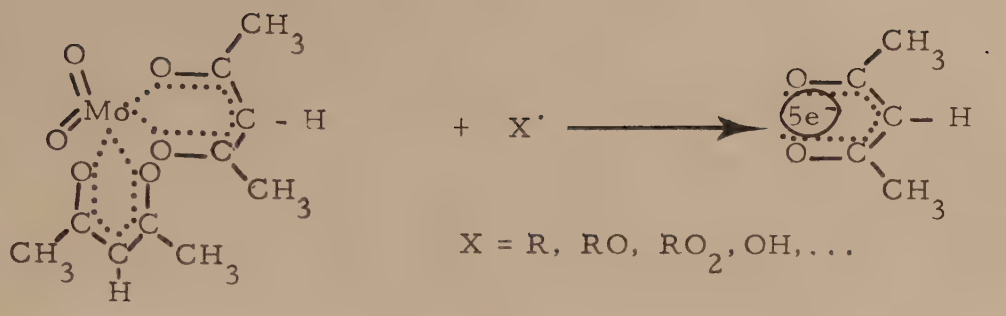
Le radical de référence est le diphénylpicryl hydrazyle (DPPH) dont le facteur g de Landé est égal à 2, 0036.



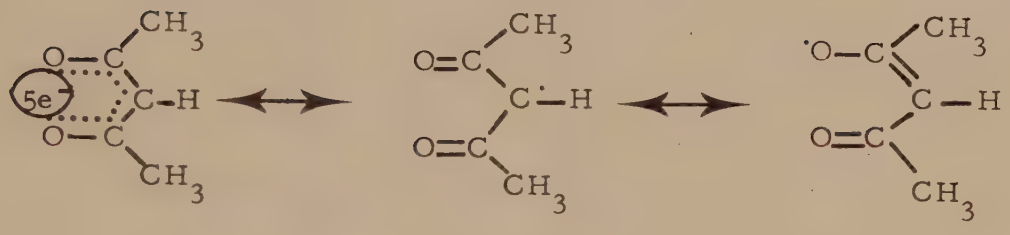
L'eau oxygénée réagit sur Mo O_2 $(acac)_2$ mais ne donne aucun signal en R.P.E., même en présence de tBu NO.

Cette hydrolyse donne l'acide permolybdique et l'acétylacétone libre. Elle est ionique, en accord avec A. SAMUNI et G. CZAPSKI dans le cas de l'ion Mo^{6} avec uniquement de l'eau oxygénée (125).

Par contre, avec les hydroperoxydes organiques, nous avons mis en évidence l'apparition du radical acétylacétone dans le cas de Mo $O_2(acac)_2$ en présence de tBu NO.

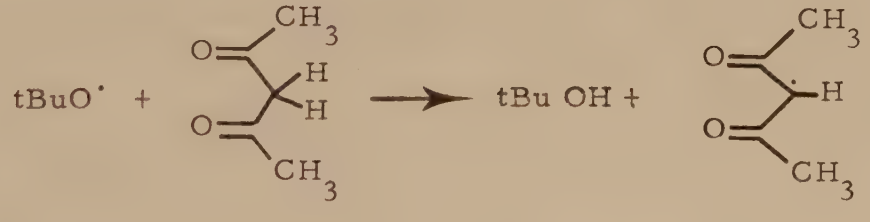


X = R, RO, RO_2, OH, ...



(A) (B)

Avec tBu NO , nous piégeons la forme (A). Le signal obtenu est un triplet de doublets centré sur g = 2,006 avec a_N = 13 gauss et a_{H_β} = 3 gauss, (C) identique à celui obtenu par le diperoxy-oxalate de t-butyle et l'acétylacétone, dans le benzène et en présence de tBu NO (figure 9).



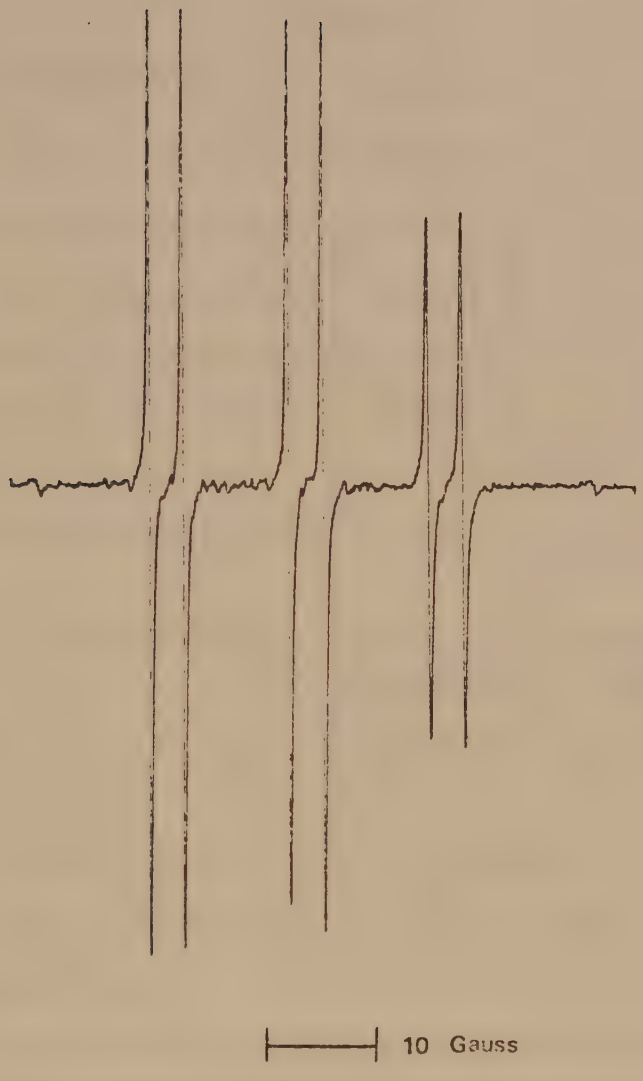
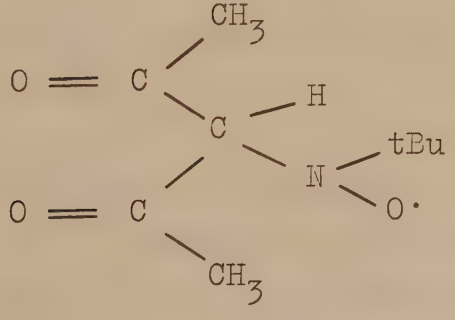


Fig. 9 : Spectre R.P.E. du radical (C)



Dans le tableau 9, nous reproduisons les essais mettant en évidence le radical (C).

Tableau 9

Interaction hydroperoxyde - Mo $O_2(acac)_2$, en présence de tBu NO

(Mise en évidence du radical (C)).

Essais	Molybdène	Hydroperoxyde	Solvant	Signal R P E			
				Forme	g	a_N (G)	a_{H_β} (G)
1	$MoO_2(acac)_2$	tBu - OOH	tBuOH	1 triplet de doublets	2,0061	13	3
2	$MoO_2(acac)_2$	$\phi C(CH_3)_2$-OOH	tBuOH	1 triplet de doublets	2,0058	13	3
3	-	$(tBuOO-C(=O)-)_2$	tBuOH + acétylacétone	1 triplet de doublets	2,0060	13	3
4	$MoO_2(acac)_2$	H_2O_2	tBuOH	-	-	-	-

Nous avons également vérifié le départ du ligand en utilisant le naphténate de molybdène.

Les acides naphténiques sont des acides monocycliques saturés extraits du pétrole. Selon ses origines, la composition peut être différente (126).

La liaison Mo-O dans Mo-O-C(=O)-R est rompue de manière homolytique.

$$Mo\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}R \longrightarrow Mo^{\cdot} + {}^{\cdot}O\text{-}C(=O)\text{-}R$$

$$R\text{-}C(=O)\text{-}O^{\cdot} \longrightarrow R^{\cdot} + CO_2$$

Si R est tertiaire, on observe par piégeage avec tBu NO un triplet. Au contraire, si R est secondaire ou primaire, on obtient des signaux plus complexes dûs aux dédoublements ou aux détriplements des raies.

Le signal obtenu est un triplet élargi à g = 2,0060 et avec a_N = 14,5 gauss légèrement inférieur au di t-butyl nitroxyde, 15,0 à 15,5 dans les mêmes conditions (16,0 d'après A. RASSAT (127)).

4.2.2. Décomposition initiale de l'hydroperoxyde.

R.A. SHELDON (82) avait proposé un mécanisme de type Haber-Weiss pour expliquer la décomposition initiale de l'hydroperoxyde. Ses arguments étaient la mise en évidence de traces de composés d'addition en α des oléfines, provenant des radicaux organiques dérivés de l'hydroperoxyde.

Nous avons observé la formation d'acide molybdique (acide fort) à partir de tBuOOH (acide faible : pKa à 25° C = 12, 8 dans l'eau (128 a) pKa à 25° C = 14, 0 dans le méthanol à 40 % dans l'eau (128 b)).

Une décomposition , selon un mécanisme ionique, parait peu vraisemblable en absence d'acide fort. Nous nous sommes orientés principalement vers l'étude par R.P.E.

4.2.2.1. Mise en évidence des radicaux $RO_2^{\cdot}$, $R^{\cdot}$, $RO^{\cdot}$.

S. WEINER et G.S. HAMMOND (129) mettent en évidence, en irradiant le peroxyde de dit-butyle contenant 10 % d'hydroperoxyde de t-butyle, le radical t-butyl peroxy à g = 2, 014, de même que K.U. INGOLD et J.R. MORTON (130) avec l'hydroperoxyde de t-butyle pur.

Par irradiation , lors de l'autoxydation d'hydrocarbures aliphatiques, le radical alcoyl peroxy est également signalé vers 2, 014 (131).

Le radical cumyl peroxy est également observé dans ce domaine (132, 133).

A. SAMUNI et G. CZAPSKI (125) obtiennent le complexe $Mo^{6}....HO_2^{\cdot}$ à g = 2,0140 avec une largeur de raie de 0, 73 gauss.

Le radical $HO_2^{\cdot}$ est obtenu à partir de l'eau oxygénée et de Ce^{4}.

$$Ce^{4} + H_2O_2 \underset{}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} Ce^{3} + HO_2^{\cdot} + H^{+}$$

Le complexe est mis en évidence grâce à un écoulement continu d'une solution de sel de Mo^{6} , d'une solution de Ce^{4} et de l'eau oxygénée.

Nous utilisons un système statique, d'où il serait surprenant que nous puissions distinguer ce radical complexe, d'autant plus que le signal devrait être très fin. Or nous obtenons des signaux dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre d'une vingtaine de gauss (figure 10, exemple de $tBu\ O_2^{\cdot}$).

D'autre part, la possibilité d'un radical alcoxy est exclu car nous avons introduit le peroxyoxalate de dit-butyle dans un solvant non protique, le benzène par exemple, aucun signal n'apparait à g = 2,014, par contre en présence de tBu NO nous obtenons un triplet dû au radical t-butyl t-butyloxynitroxyde (tBu-N-OtBu) de constante de couplage a_N = 25 gauss.

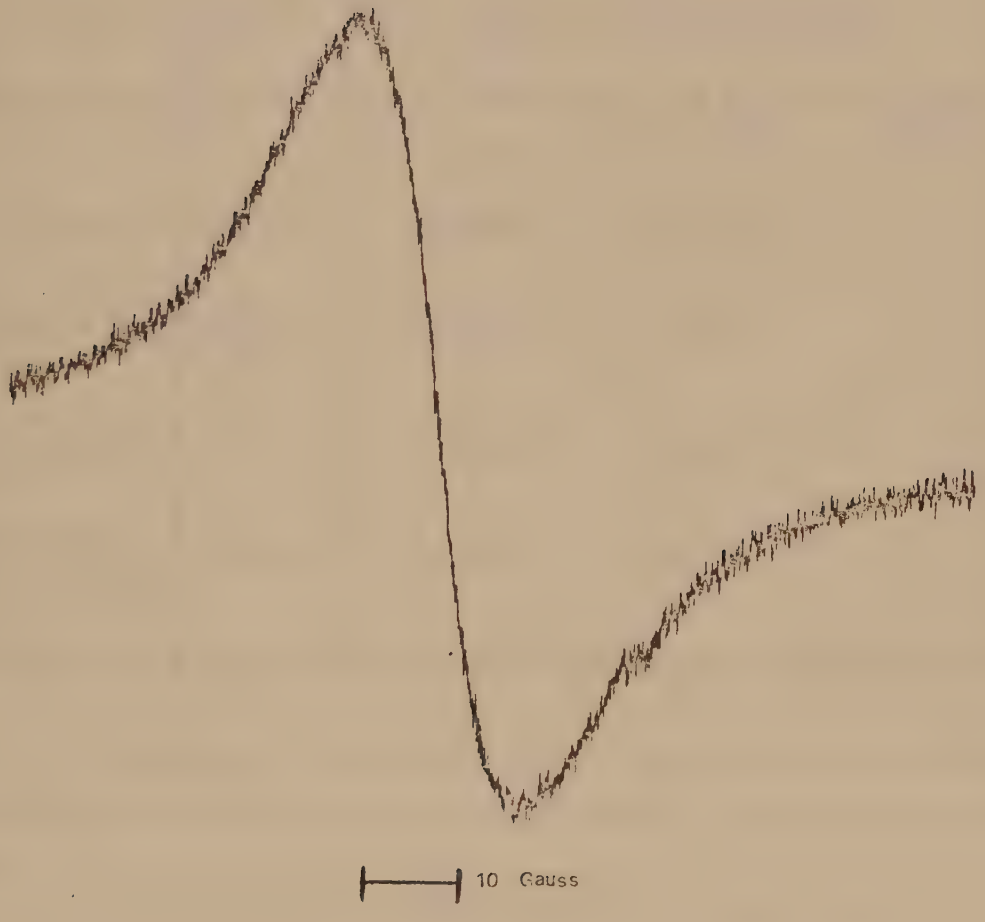


Fig. 10 : Spectre R.P.E. du radical $tBuO_2^{\cdot}$

Les hydroperoxydes en solution ou les sels de molybdène ne donnent aucun signal dans le domaine g = 2,014 par contre en les faisant réagir on observe un signal (tableau 10).

Tableau 10

Interaction hydroperoxyde -molybdène en R.P.E.

Essais	Molybdène	Solvant	Hydroperoxydes	Radical peroxy	g
1	$MoO_2(acac)_2$	tBuOH	tBu-OOH	tBu OO·	2,0138
2	$MoO_2(acac)_2$	tBuOH	$\phi C(CH_3)_2$-OOH	$\phi C(CH_3)_2$ OO·	2,0140
3	$MoO_2(acac)_2$	tBu OH	$(CH_3)_2C(OOH)CO_2$ tBu	$(CH_3)_2C(OO^{\cdot})CO_2$tBu	2,0141
4	$MoCl_5$	tBu OH	tBu-OOH	tBuOO·	2,0138
5	$MoO_2(acac)_2$	tBuOH / C_6H_6 (1/1)	tBu-OOH	tBuOO·	2,0132
6	$MoO_2(acac)_2$	$CHCl_3$	tBu-OOH	tBuOO·	2,0139
7	naphténate de molybdène	tBuOH	tBu-OOH	tBuOO·	2,0140

En présence de tBuNO , nous mettons en évidence les radicaux alcoyl t-butylnitroxydes et alcoxyt-butyl nitroxydes, sous forme de triplets et centrés sur g = 2,006.

Dans le tableau 11 sont reportés les essais réalisés avec différents hydroperoxydes et sels de molybdène, montrant la formation des radicaux tBu-N(O·)-R et tBu-N(O·)-OR en présence de tBuNO.

(R provient de l'hydroperoxyde R-OOH).

Tableau 11

Radicaux tBu-N(O·)-R et tBu-N(O·)-OR en R.P.E.

Essais	Molybdène	Solvant	Hydroperoxyde	a_N (G)	
				tBu - N(O·) - R	tBu - N(O·) - OR
1	$MoO_2(acac)_2$	tBuOH	tBu - OOH	15	25,8
2	$MoO_2(acac)_2$	tBuOH	$\phi C(CH_3)_2$-OOH	15	25,8
3	$MoO_2(acac)_2$	tBuOH	$(CH_3)_2C(OOH)CO_2$tBu	15	26,0
4(x)	-	tBuOH	tBu-OOH	15	-
5(x)	-	benzène	$(tBuOO-C(=O)-)_2$	-	25,8

(x) photolyse pour vérifier le couplage a_N obtenu.

En général, la quantité de radical tBu-N(O·)-OR est faible par rapport au tBu-N(O·)-R.

Dans l'essai 3, il serait probable que le radical R· puisse correspondre au t-butyle et non au radical $(CH_3)_2\dot{C}$-CO_2tBu, en accord avec les résultats de E. RAFII (134).

L'existence des radicaux R· peut être dûe à une décomposition des radicaux peroxy RO_2· avant ou après la combinaison avec tBu NO.

4.2.2.2. Etude du Mo^5.

Le molybdène $^{95,95}_{42}Mo$ à la configuration :

$1s^2 \quad 2s^2\,2p^6 \quad 3s^2\,3p^6\,3d^{10} \quad 4s^2\,4p^6\,4d^5 \quad 5s^1$

Sa répartition isotopique est la suivante (135) (tableau 12).

Tableau 12

Répartition isotopique du molybdène

Nombre de masse	% isotopique
90	radioactif
91	radioactif
92	15, 9
93	radioactif
94	9, 1
95	15, 7
96	16, 5
97	9, 5
98	23, 8
100	9, 6

Il est assez difficile de déceler Mo^{5} en faible proportion dans Mo^{6}, cependant la valence 5 est paramagnétique est donc observable en R.P.E.

En phase solide, il présente une raie élargie à g = 1, 95 (cas de la réduction de MoO_3 par H_2, (136 - 139)).

En solution, on observe une raie centrale dûe au spin électronique 1/2 du Mo^{5} et 6 autres raies de faible intensité dûes au couplage hyperfin du spin nucléaire 5/2 dans ^{95}Mo et ^{97}Mo. Ces deux isotopes représentent 25 % de la composition isotopique du molybdène.

Nous avons observé $MoCl_5$ en phase solide, en suspension dans l'hexane qui donne une raie à g = 1, 95, élargie et mal résolue. En solution dans le t-butanol, il présente le spectre classique à g = 1, 9501. Cette solution est stable et ne présente aucune variation significative 30 minutes environ après la mise en solution de $MoCl_5$ dans tBuOH (figure 11).

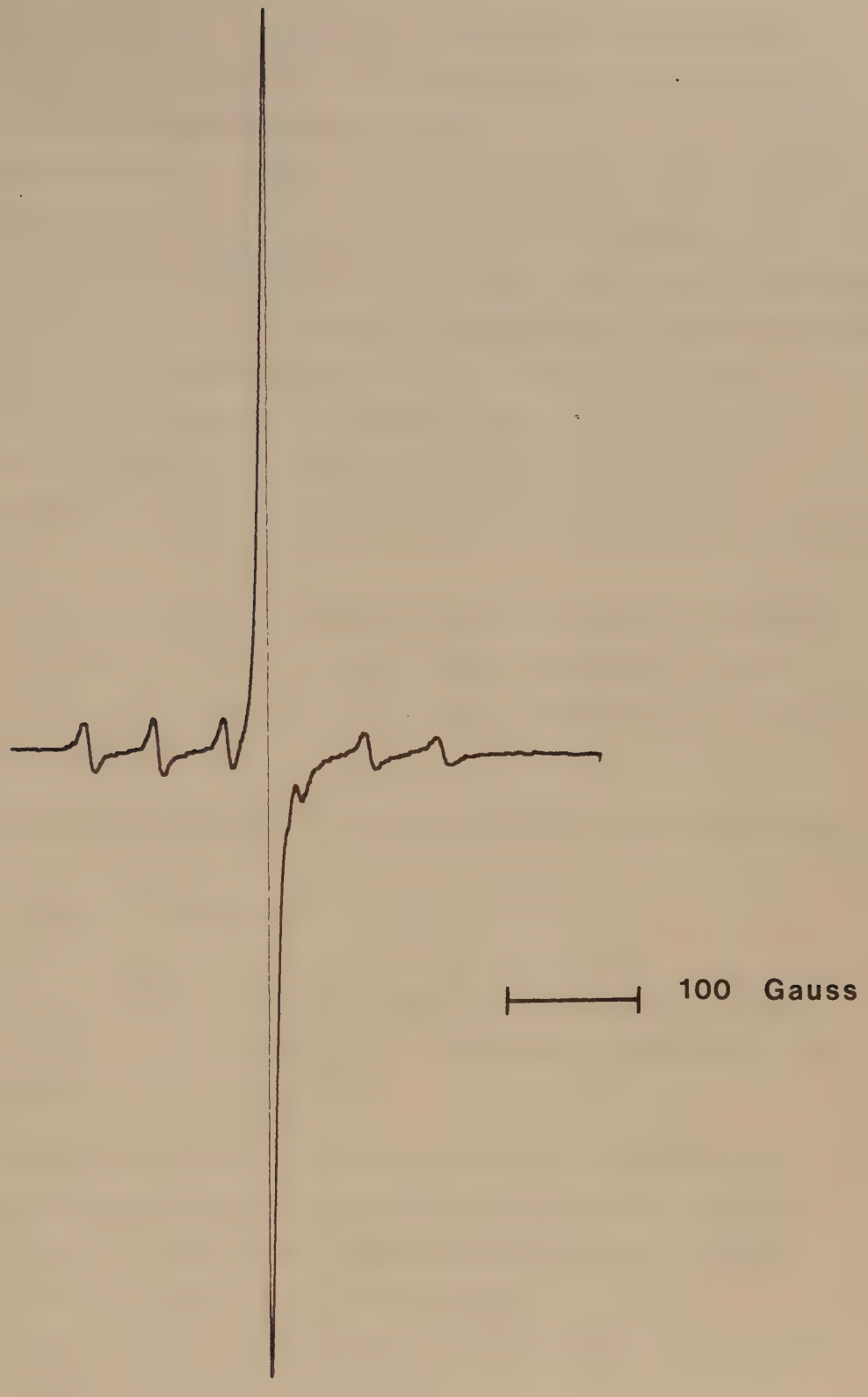


Fig. 11 : Spectre R.P.E. du radical Mo^5

Lorsqu'on rajoute du tBuOOH à cette solution, nous observons la diminution progressive du signal à g= 1,95 et apparition puis diminution du signal à g = 2,014 correspondant au radical peroxy.

Cette diminution rapide du $RO_2^{\cdot}$ pourrait être dûe à la formation de H Cl dans le milieu qui réagirait avec les radicaux organiques.

Dans le cas du naphténate de molybdène, nous avons la présence de Mo^5 dans une suspension de très fines particules, difficiles à filtrer et qui se déposent à la longue. Il n'est pas exclu que l'on ait du bleu de molybdène.

En R.P.E. ces particules donnent 2 signaux, une raie fine à g = 2,0013 et une autre élargie à g = 1,9407, qui peuvent s'expliquer par des effets de champs parallèles et perpendiculaires attribués aux solides en suspension en général (140).

L'addition du tBuOOH provoque la diminution de ces signaux, mais on observe la formation du radical peroxy dont la diminution n'est pas aussi rapide que dans le cas du $Mo\,Cl_5$. Les acides naphténiques sont considérés comme des acides faibles.

L'oxydation du molybdène 5 pourrait s'écrire selon le schéma suivant :

$$Mo^5 + ROOH \longrightarrow Mo^6 + RO_2^{\cdot} + H^+$$

Certains solvants sont recommandés dans l'époxydation des oléfines par les hydroperoxydes en présence de catalyseur au molybdène : les alcools tertiaires (tBuOH ou $\emptyset$-C $(CH_3)_2$ OH).

Nous avons remarqué qu'avec les solvants à faible constante diélectrique (< 10) l'acide molybdique précipite dès l'addition de tBuOOH sur la solution de $Mo\,O_2\,(acac)_2$, puis bleuit (rapide dans les solvants chlorés $CH\,Cl_3$ ou CH_2Cl_2) en s'accompagnant souvent de dégagement gazeux.

En R.P.E. , on met en évidence le radical peroxy qui diminue très rapidement avec apparition d'espèces de Mo^5.

Dans le tBuOH, par contre, on n'a jamais observé du Mo^5 ; le radical $tBuO_2^{\cdot}$ est assez stable, ce qui explique qu'on n'observe pas de dégagement d'oxygène provenant de la dimérisation de ce radical.

Le schéma est cité par P.D. BARTLETT et G. GUARALDI(141)

$$2\,RO_2^{\bullet} \rightleftharpoons RO_4R \longrightarrow ROOR + O_2$$
$$\longrightarrow 2\,RO^{\bullet} + O_2$$

En présence de tBuOH, Mo^5, s'il se forme, s'oxyde rapidement en Mo^6, alors que dans les solvants de constante diélectrique inférieure on a formation de bleu de molybdène (valence du molybdène 4 à 6).

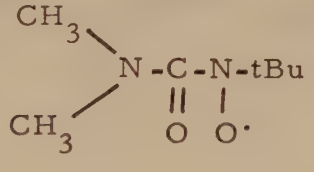
Dans le cas de solvants beaucoup plus polaires, à constante diélectrique très élevée (30 à 36), on observe des traces de Mo^5 en R.P.E. alors qu'il n'y a aucun précipité apparent et pratiquement pas de tBu $O_2^{\bullet}$.

Pour la diméthylformamide (D.M.F.), on observe le signal du Mo^5 : raie centrale fine intense et 6 autres petites raies de part et d'autre avec a_N = 50 gauss. En élevant la température (18 à 40°) pendant 5 minutes, l'intensité de ce signal décroît très rapidement.

Le D.M.F. seul n'a aucune interaction sur Mo $O_2(acac)_2$ ou tBuOOH pris séparément.

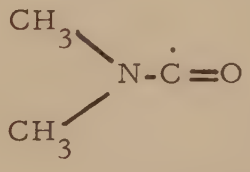
Afin d'étudier les expèces radicalaires existentes, nous avons introduit tBuNO dans la solution de Mo O_2 $(acac)_2$, tBuOOH et de D.M.F.

Il apparait un signal triplet (a_N = 11, 5 gauss) que nous attribuons au radical.



qui est obtenu d'autre part, par addition de peroxyoxalate de dit-butyle sur le D.M.F. en présence de tBu NO (figure 12).

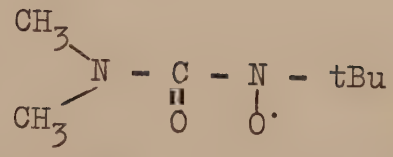
$RO_2^{\bullet}$ n'est pas observé dans le cas du D.M.F., il l'attaque pour donner le radical

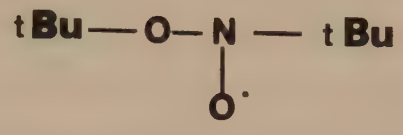


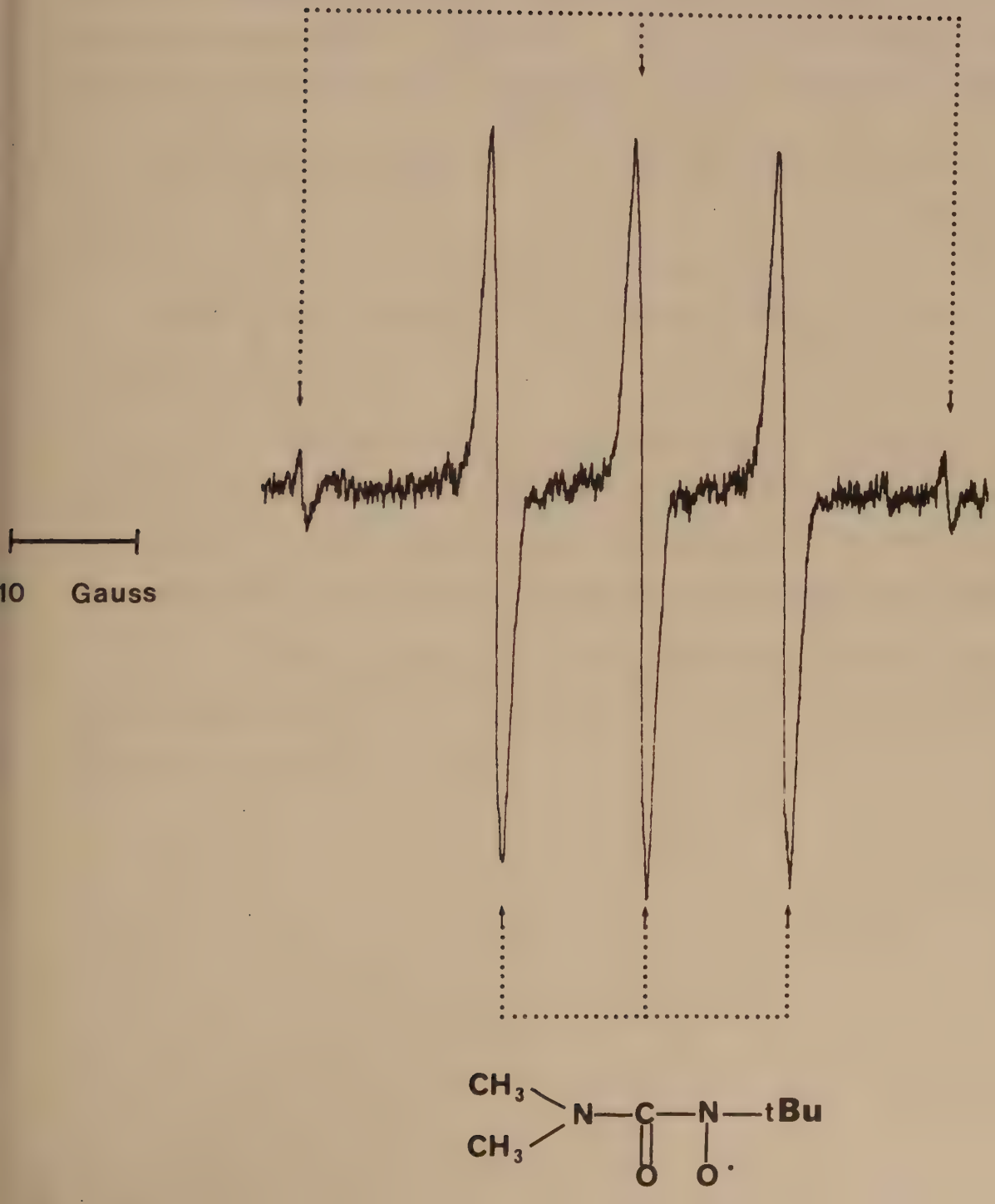
On observe la formation progressive du radical acétylacétone et une concentration quasi stationnaire en $tBuO^{\bullet}$. Par contre, aucune trace

Fig. 12 :

Spectre R.P.E. du radical







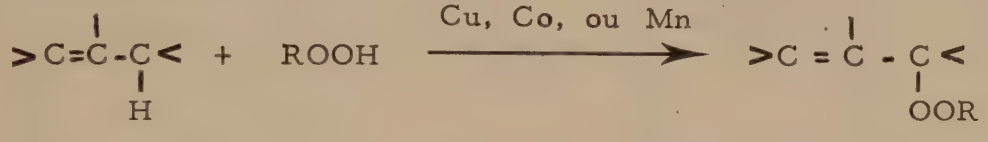
de Mo^5 n'est mise en évidence en présence de tBu NO. Ce dernier perturbe l'environnement du Mo^5 qui, se désactivant, s'oxyde rapidement en Mo^6.

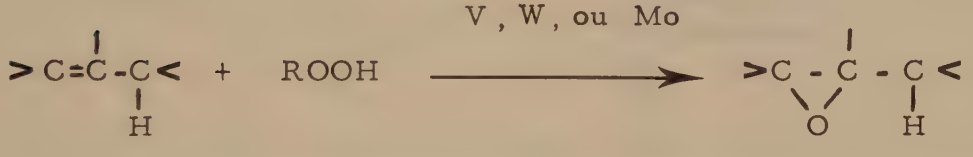
Il n'y a aucune interaction entre tBu NO et D.M.F., $MoO_2(acac)_2$ ou tBuOOH, pris séparément.

4.2.2.3. Rôle de l'oléfine.

Le radical peroxy $RO_2^{\cdot}$ est connu pour attaquer un hydrogène mobile en α de la double liaison, dans une oléfine.

Selon W. DITTMANN (83) l'action des hydroperoxydes sur les oléfines en présence de métaux comme le cuivre, le cobalt ou le manganèse, conduit à des produits de substitution, alors qu'avec les métaux comme le vanadium, le tungstène ou le molybdène, on obtient uniquement l'époxyde.



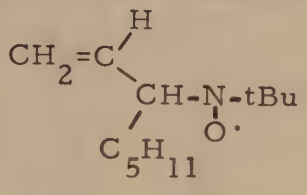
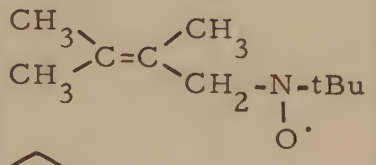
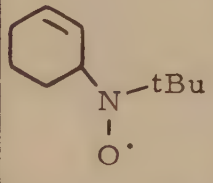


Si en R.P.E. nous mettons en évidence des radicaux alcoylperoxy $RO_2^{\cdot}$, ils peuvent également donner lieu à des réactions de substitution avec les oléfines. Nous les obtenons, mais en faible quantité et nous ne pensons pas cependant qu'ils puissent jouer un rôle dans le mécanisme de l'époxydation.

Dans le tableau 13, nous reportons les différents radicaux nitroxydes obtenus à partir de l'hydroperoxyde de t-butyle et Mo $O_2(acac)_2$, dans le t-butanol, en présence de tBu NO.

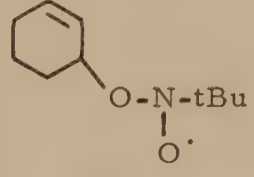
Tableau 13

Obtention de radicaux par arrachement d'hydrogène en α de la double liaison, au moyen de radicaux $tBuO_2^{\cdot}$, en présence de tBu NO, dans le tBu OH.

Essais	Oléfine	radicaux (R' - N(O·) - tBu)	Signaux R. P. E.		
			Forme	a_N (G)	$a_{H\beta}$ (G)
1	Octène-1		1 triplet de doublets	14	~1, 5
2	diMéthyl-2,3 butène-2		1 triplet de doublets	15	9, 5
3	cyclohexène		1 triplet de doublets	14, 5	-

Dans les trois essais, nous avons identifié les radicaux R'-N(O·)-tBu , en réalisant une expérience avec le peroxy oxalate de dit-butyle sur l'oléfine seule (fraîchement distillée) dans les mêmes conditions (figures 13, 14, 15).

Dans l'essai 3, nous avons mis en évidence des traces d'hydroperoxyde de cyclohexényle qui peuvent donnerle radical



(triplet, a_N = 27, 5 gauss)

bien distinct du tBuO-N(O·)-tBu (triplet, a_N = 26 gauss) (figure 16).

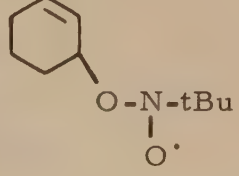
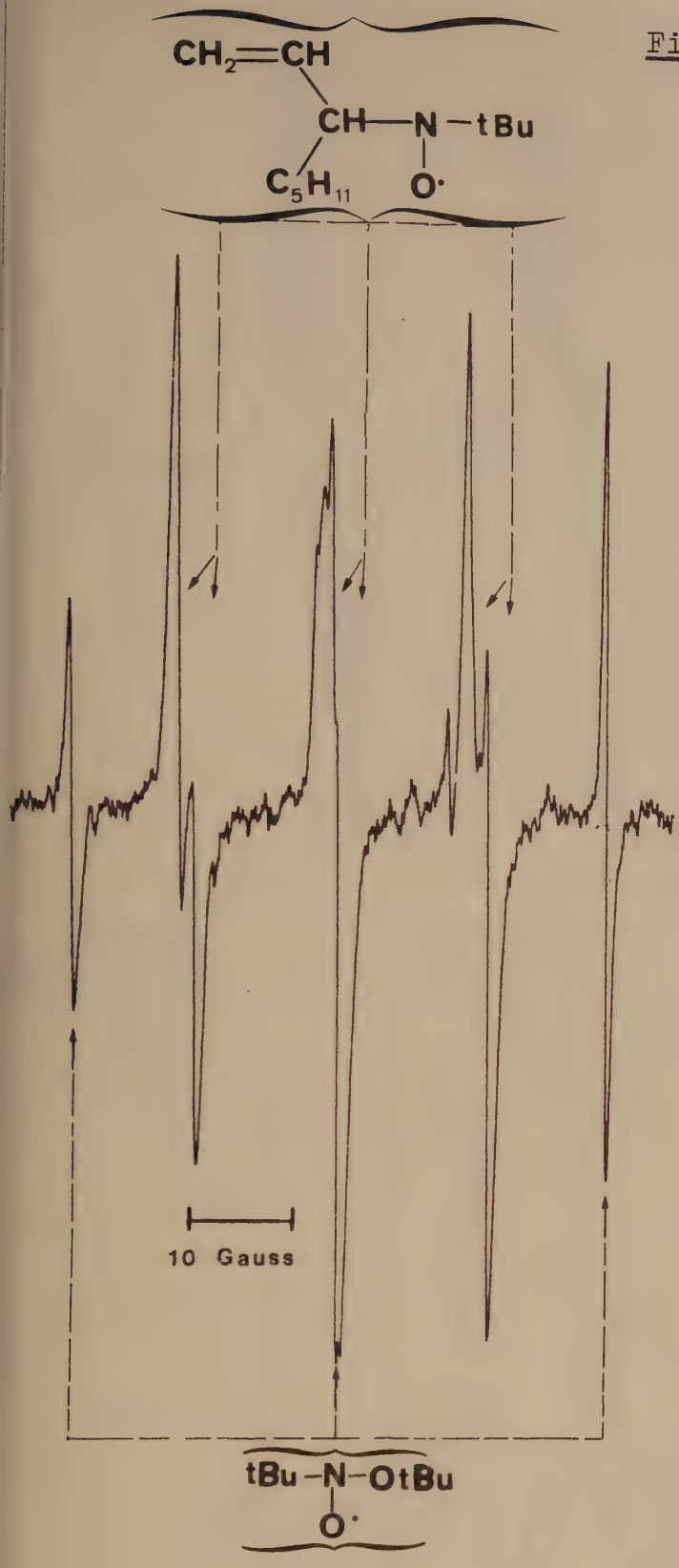
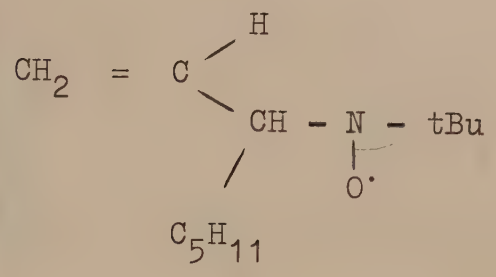
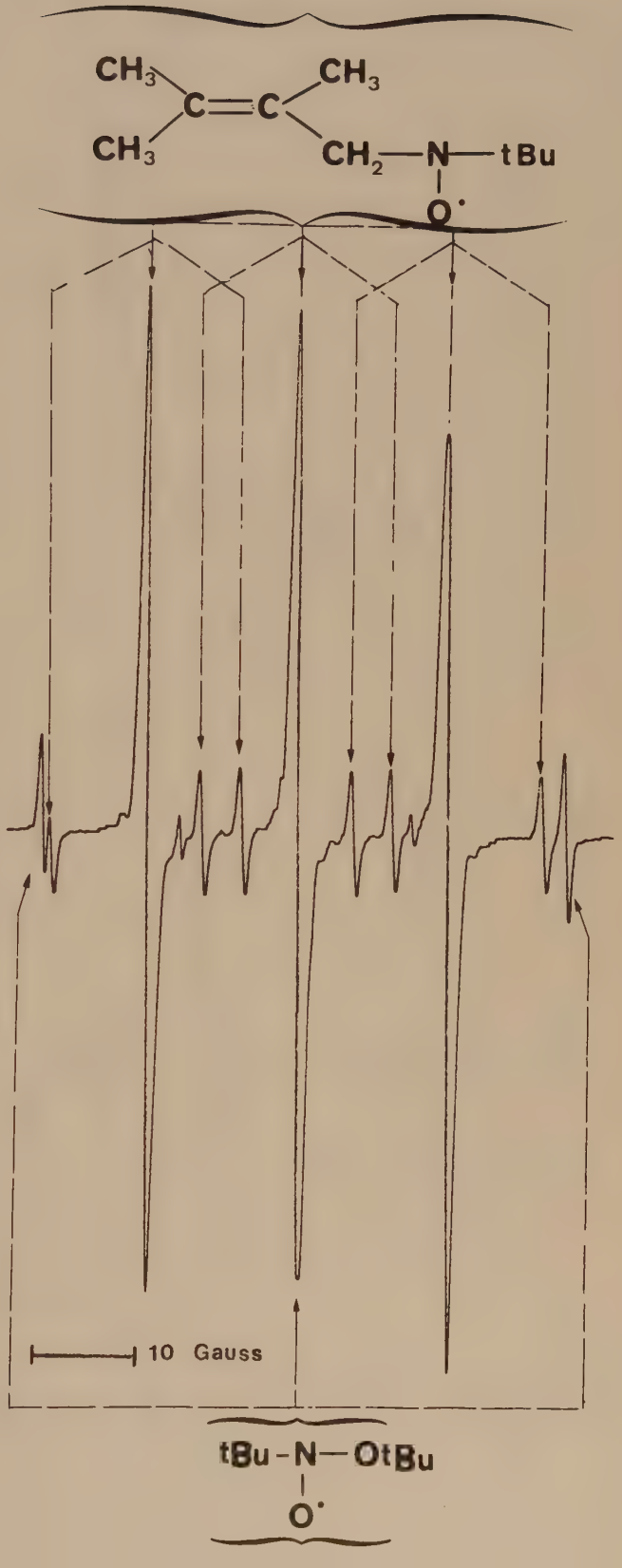
On observe une augmentation du signal dû au radical  par addition d'hydroperoxyde de cyclohexényle.

Fig. 13 : Spectre R.P.E. du radical

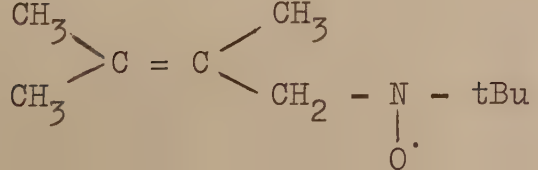




$CH_2 = C(H) - CH(C_5H_{11}) - N(O\cdot) - tBu$



g. 14 : Spectre R.P.E. du radical



$(CH_3)_2C = C(CH_3) - CH_2 - N(O\cdot) - tBu$

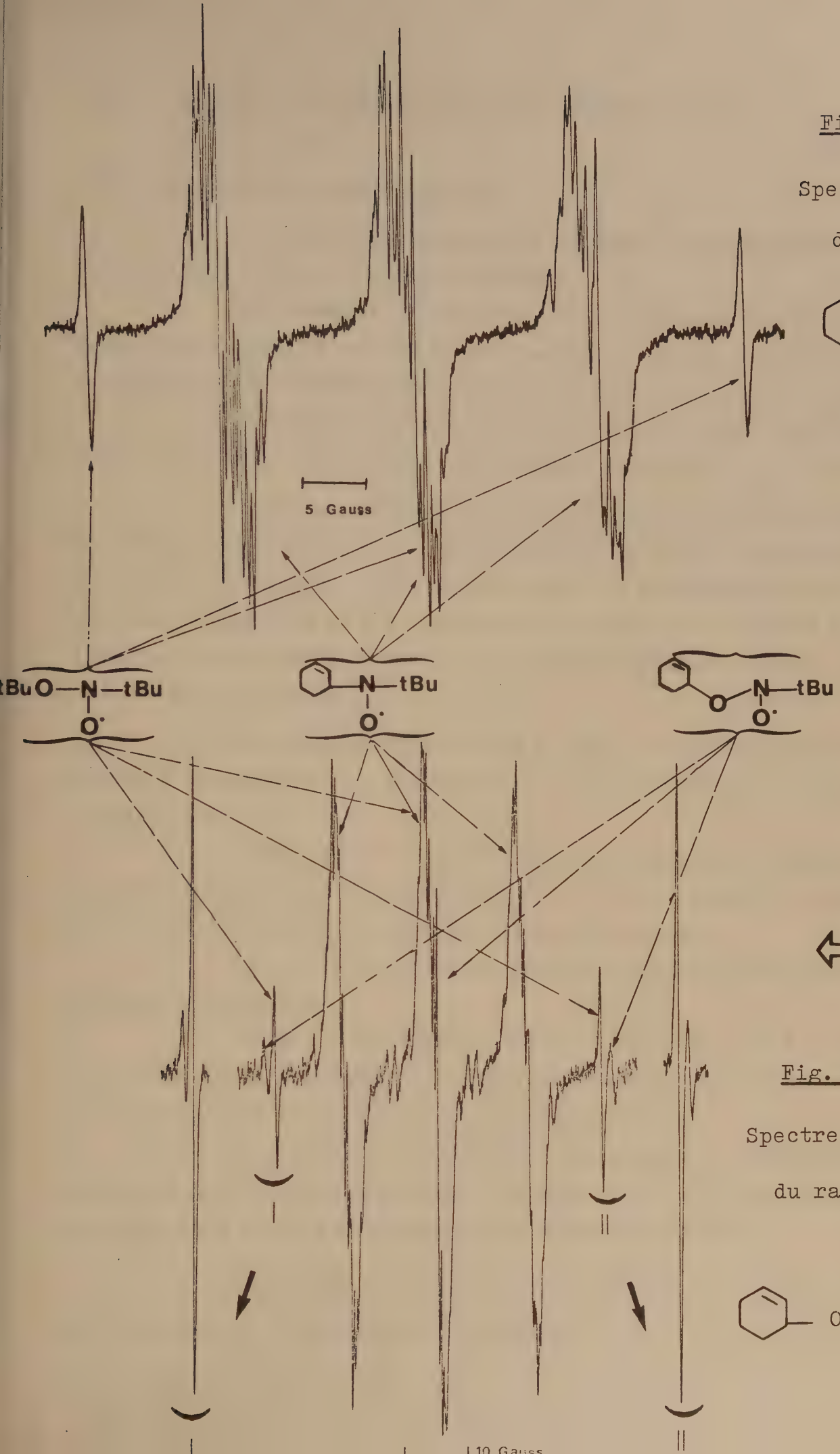


Fig. 15 :

Spectre R.P.E.

du radical

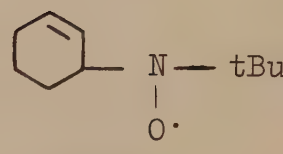
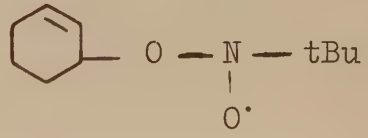


Fig. 16 :

Spectre R.P.E.

du radical



4 - 3 EFFET DES INHIBITEURS SUR L'EPOXYDATION.

4.3.1 Inhibiteurs de radicaux libres.

Le rôle de l'hydroquinone a été étudié dans les mêmes conditions que pour l'obtention d'acide molybdique.

Au préalable, on fait réagir 0,5 g d'hydroquinone dans 5 ml de tBuOH avec 2 ml de tBuOOH à 40°C, pendant 12 heures. Un précipité noir, en paillettes, est séparé par filtration, lavé à l'éther de pétrole, puis séché.

On remarque l'oxydation de l'hydroquinone par tBuOOH pour donner une quinone présentant en Infra-Rougre une bande $\nu_{c=o}$ à 1660 cm^{-1}.

Puis, on ajoute 2 g d'hydroquinone sur 25 ml de tBuOH et 1,00 g de $MoO_2(acac)_2$ dissout, puis 4 ml de tBuOOH. On laisse à température ambiante pendant 6 heures, on recueille environ 1 g de précipité noir par filtration contenant près de 90 % d'hydroquinone non réagi. A la solution limpide est ajouté un égal volume de pentane ; un précipité vert-bleuté est isolé, séparé, lavé et séché (~ 0,20 g).

En ultra-violet on observe la bande caractéristique de l'hydroquinone à 295 nm et il n'y a pas de bande à 270 nm correspondant à la fonction acétylacétone.

Le spectre I.R. est identique à celui de l'acide molybdique, cependant il apparait, en plus, des bandes de très faibles intensités correspondant à l'hydroquinone et éventuellement la forme quinonique.

En R.M.N., l'eau et les protons, multiplets mal résolus, aromatiques sont visibles.

D'après la microanalyse (C % : 5,28 ; 5,54 et H % : 2,60 ; 2,34), on peut prévoir l'acide molybdique dihydrate contenant environ 20 % d'une espèce complexée avec l'hydroquinone et sa forme quinonique.

Ce produit est soluble dans l'eau (pH acide). La couleur brune développée peut être dûe à la quinone. Par contre, en R.P.E. aucun radical organique n'est observé en présence ou en absence de tBuNO.

Nous avons alors cherché l'action de divers inhibiteurs de radicaux libres sur le déroulement de l'époxydation.

Conditions : $\left[Mo\,O_2\,(acac)_2\right]_o = 1,76 \cdot 10^{-3}$ mole/l ; $\left[\bigcirc\right]_o = 4,17$ mole/l

$[tBuOOH]_o = 0,45$ mole/l ; solvant : tBuOH ; température = 54°C

Inhibiteurs : hydroquinone ($2,6 \cdot 10^{-2}$ mole/l) ;

N-phénylnaphtylamine-1 ($2,6 \cdot 10^{-2}$ mole/l) ;

N-phényl naphtylamine-2 ($2,6 \cdot 10^{-2}$ mole/l).

La présence de ces inhibiteurs introduits à t = 0 ou à t = 50 % d'avancement n'influe pas sur la décomposition de l'hydroperoxyde, la sélectivité en époxyde restant pratiquement inchangée (figure 17).

Cependant, dans le cas de la N-phénylnaphtylamine-2 la décomposition est légèrement ralentie (~ 5 %) dûe probablement à un effet électron-donneur sur l'acide molybdique, défavorisant la complexation de l'hydroperoxyde et de l'acide molybdique.

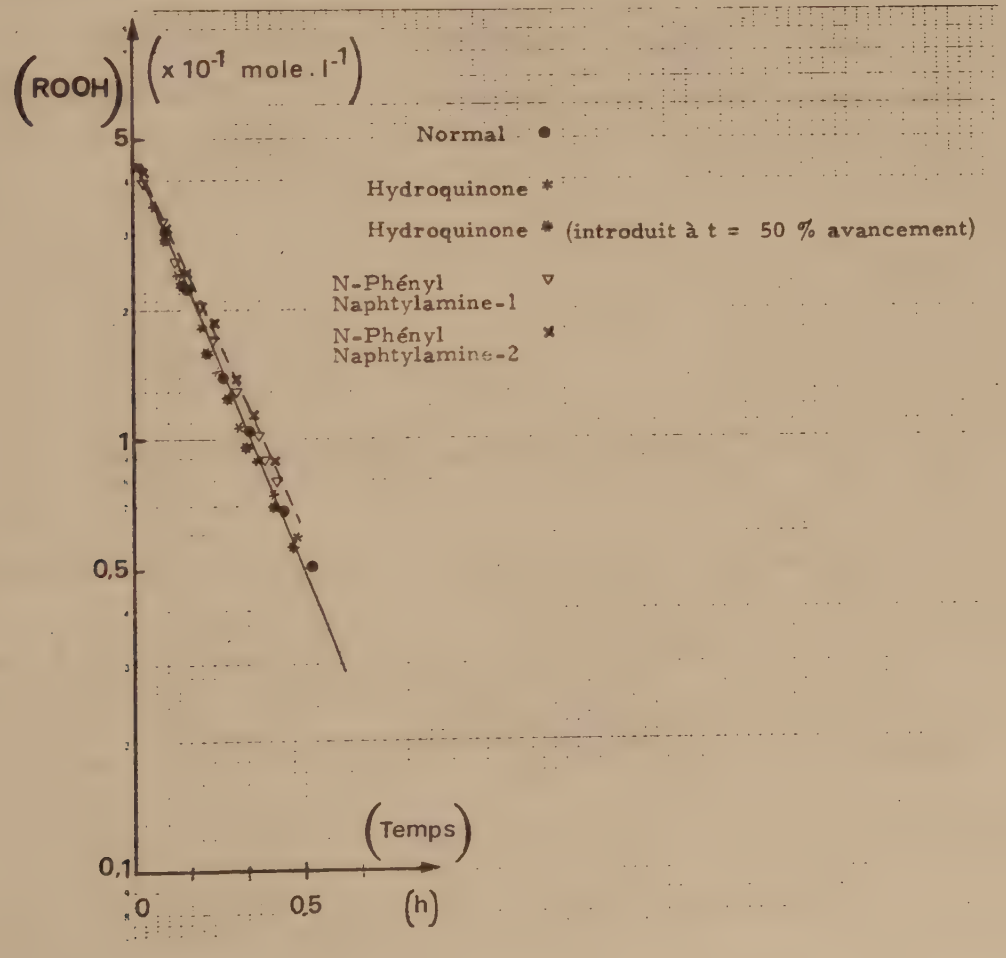
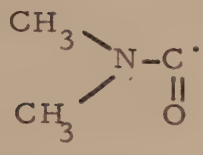


Fig. 17 : Influence des inhibiteurs de radicaux libres sur la décomposition de ROOH

4.3.2. Solvants électrondonneurs.

Après les résultats obtenus en R.P.E. avec le D.M.F. (radicaux  et Mo^{5}), nous avons fait réagir 1,00 g de $MoO_2(acac)_2$ dans 25 ml de tBuOH avec 5 ml de tBuOOH, puis laissé 1 heure à température ambiante. A cette solution est rajouté un égal volume de pentane ; le précipité jaune formé est recueilli, lavé au pentane, puis séché (0,5 g).

Le spectre I.R. est identique à l'acide molybdique ayant subi une polymérisation (bleu de molybdène). Le produit est instable à la chaleur.

Le spectre de R.M.N. (figure 18) montre clairement la présence du D.M.S.O. normal obtenu à partir du D.M.S.O. (d_6) (solvant) par hydrolyse, le pic de l'eau et les bandes caractéristiques du D.M.F.

D'après la microanalyse (C % : 12,14 ; 12,19 , H % : 2,68 ; 2,59 N % : 4,66 ; 4,49) on peut prévoir un mélange d'acide molybdique dihydrate et de 80 % complexé avec le D.M.F.

Le pH de la solution aqueuse n'est pas très acide (~ 4), car tamponné par la présence du D.M.F. ; cette solution bleuit rapidement.

On peut prévoir l'équilibre :

$$H_2 Mo O_4 + DMF \rightleftharpoons H_2 Mo O_4 \cdot DMF$$

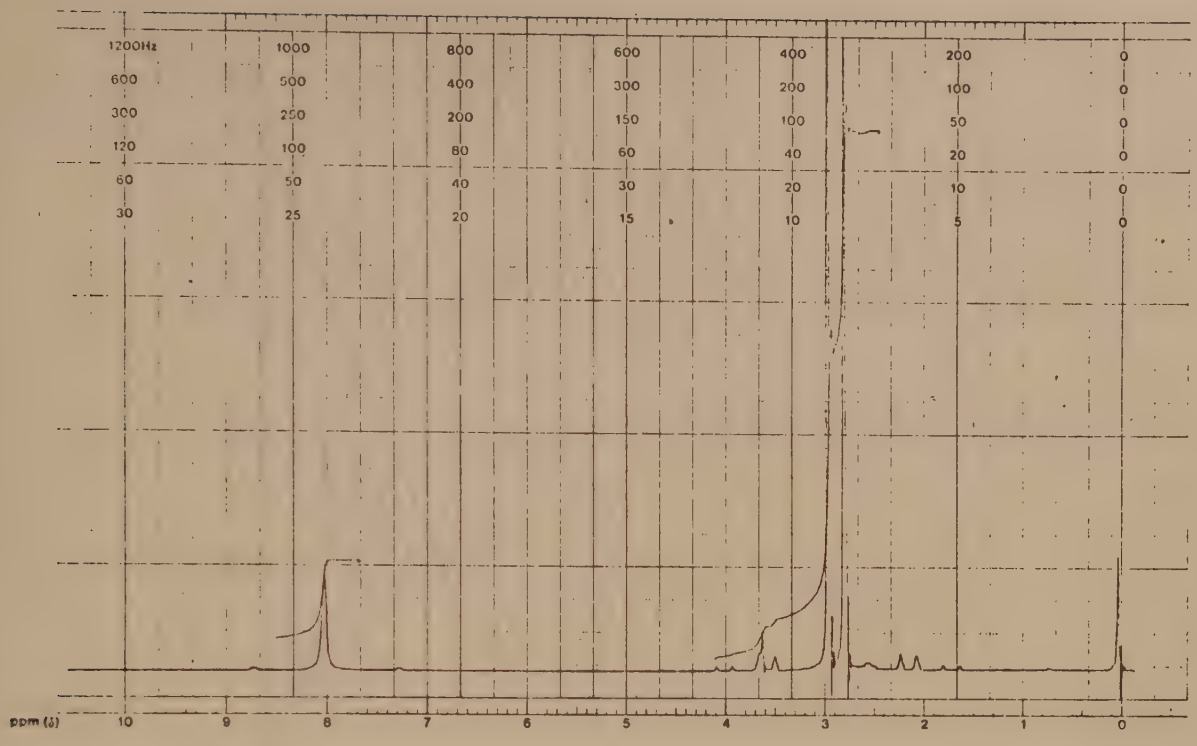
qui influencera fortement la cinétique d'époxydation (figure 19).

Conditions : $\left[Mo O_2 (acac)_2\right]_o = 1,76 \cdot 10^{-3}$ mole/l ;

$\left[\text{ }\right]_o = 4,17$ mole/l ; $\left[tBuOOH\right]_o = 0,45$ mole/l

Solvant : tBuOH - DMF (90 - 10) ; Température : 54° C.

a)



b)

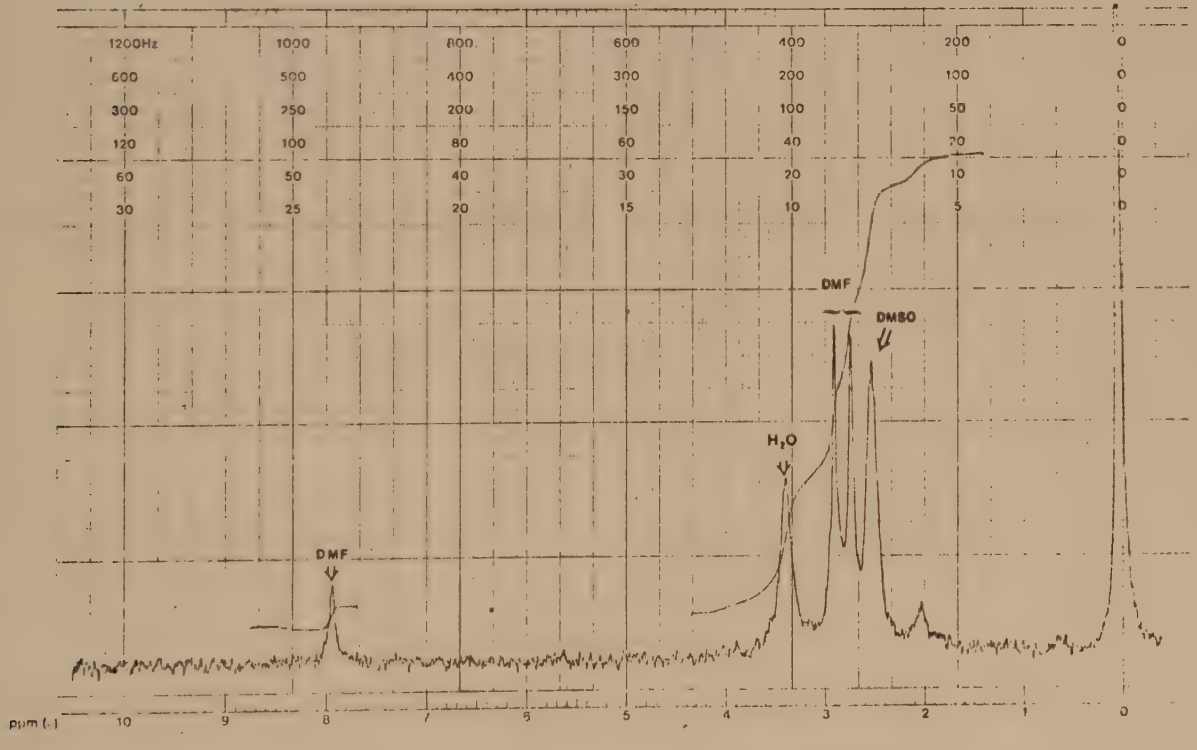


Fig. 18 : Spectre R.M.N. du complexe acide molybdique-D.M.F.
Solvant DMSO (d_6)

a) DMF b) H_2MoO_4 . DMF / H_2MoO_4 . H_2O $\left(\sim 8/2\right)$

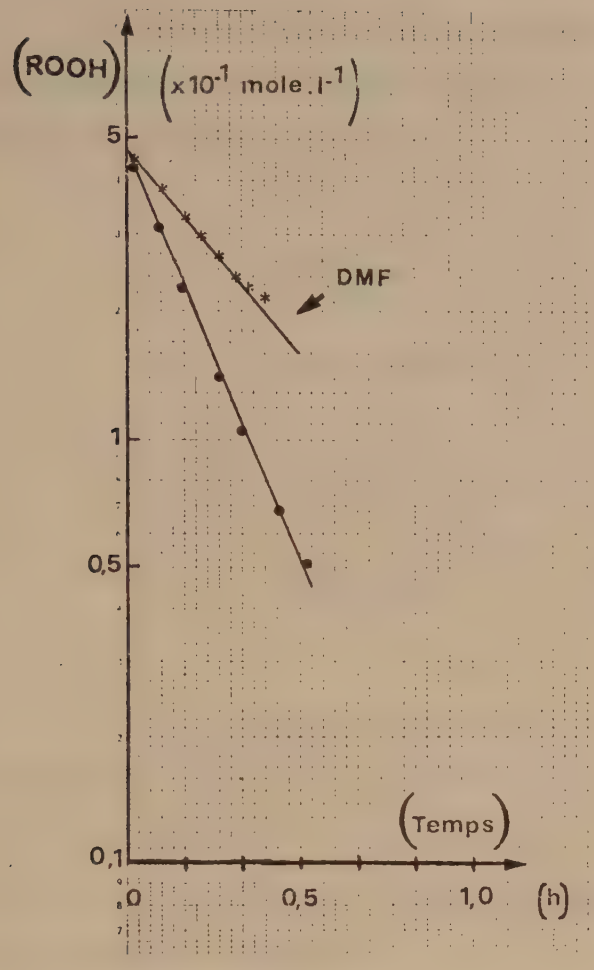


Fig. 19 : Influence du DMF sur la décomposition de ROOH

4 - 4 CONCLUSION.

Un mécanisme de décomposition de l'hydroperoxyde du type Haber-Weiss pourrait être proposé pour l'activation du catalyseur et le transfert de ligand sous forme radical

$$Mo^{6} + ROOH \longrightarrow Mo^{5} + RO^{\cdot}_{2} + H^{+}$$

$$Mo^{5} + ROOH \longrightarrow Mo^{6} + RO^{\cdot} + OH^{-}$$

Ces étapes sont rapides et irréversibles.

$$Mo^{6} + ROOH \rightarrow Mo^{5} \xrightarrow{ROOH} Mo^{6} - OH \quad (H_2\,Mo\,O_4)$$

L'eau obtenue par cette voie peut être complexée avec l'hydroperoxyde. L'introduction d'hydrocarbure saturé (pentane par exemple) a un effet défavorable sur cet équilibre et fera précipiter l'acide molybdique dihydrate à cause de la diminution de la polarité. L'acide molybdique monohydrate peut être en équilibre avec la forme dihydrate.

$$ROOH + H_2O \rightleftharpoons ROOH \ldots H_2O$$

$$H_2MoO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2MoO_4 \cdot H_2O$$

Une décomposition hétérolytique de l'hydroperoxyde n'est pas exclue, surtout si le système est chauffé ou si la concentration en molybdène est importante,ce qui provoque une élévation de température (x).

$$RO - OH \longrightarrow RO^{\cdot} + OH^{\cdot}$$

(x) D'après L. BATEMAN (142), la décomposition de l'hydroperoxyde peut être uni ou bimoléculaire

$$2\,ROOH \rightleftharpoons (RO\text{-}\overset{H}{O} \ldots H\text{-}OOR)$$

$$2(RO^{\cdot} + OH^{\cdot}) \quad \text{unimoléculaire}$$

$$RO^{\cdot} + H_2O + RO^{\cdot}_{2} \quad \text{bimoléculaire}$$

Ces deux radicaux peuvent initier , à leur tour, d'autres radicaux par un processus en chaîne ; on obtient de l'eau oxygénée par recombinaison et formation de l'acide permolybdique à partir de l'acide molybdique.

$$2\ OH^{\cdot} \longrightarrow H_2O_2$$

$$H_2MoO_4 + H_2O_2 \xrightarrow[-H_2O]{} H_2\,Mo\,O_5$$

D'après l'étude cinétique (ordre 3, entropie élevée) expliquant une réaction trimoléculaire, on peut proposer une étape réversible et rapide entre l'hydroperoxyde et l'acide molybdique, puis réaction du complexe avec l'oléfine

$$H_2MoO_4 + ROOH \rightleftharpoons \left[H_2\,Mo\,O_4 \ldots ROOH\right]$$

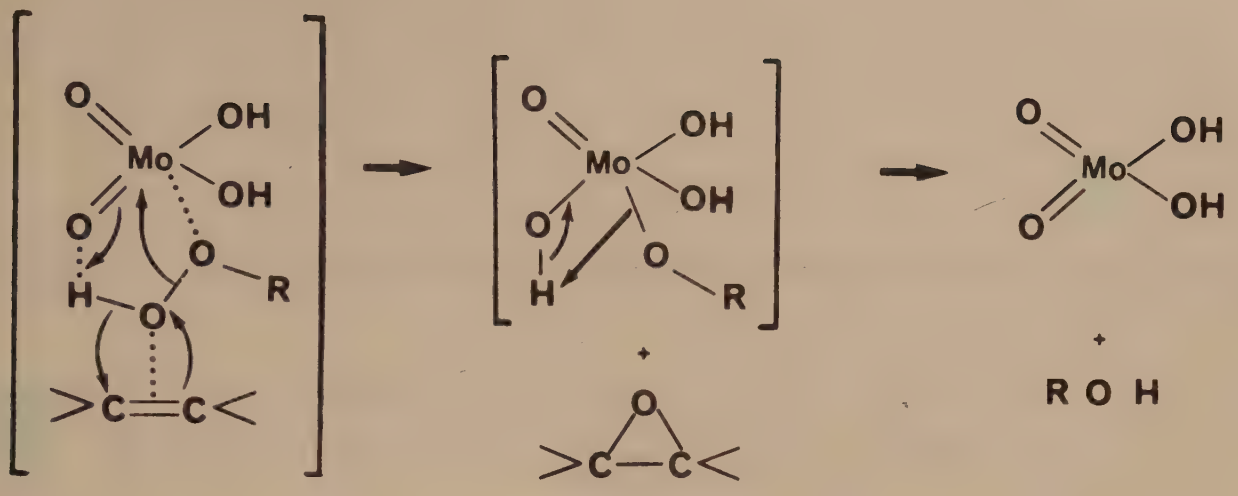
$$\left[H_2\,Mo\,O_4 \ldots ROOH\right] + >C=C< \longrightarrow H_2\,Mo\,O_4 + ROH + >C\overset{O}{\diagup\diagdown}C<$$

La présence du complexe $\left[H_2\,Mo\,O_4 \ldots ROOH\right]$ peut être vérifiée en R.M.N. où il y a disparition du proton de l'hydroperoxyde.

En I.R., si l'on utilise différents alcools (tBuOH, EtOH), diols (monoéthylène-, monopropylène-, monobutylène-), leurs bandes ν_{OH} sont trop importantes pour observer des ν_{OH} associés provenant de l'hydroperoxyde. Dans d'autres solvants, on observe une décomposition plus rapide aboutissant au bleu de molybdène (chlorés) ou des phénomènes d'association de l'hydroperoxyde avec le solvant (polaires). Les mercaptans (monoéthylènedithiols) réagissent sur $Mo\,O_2\,(acac)_2$ avec échange de ligands.

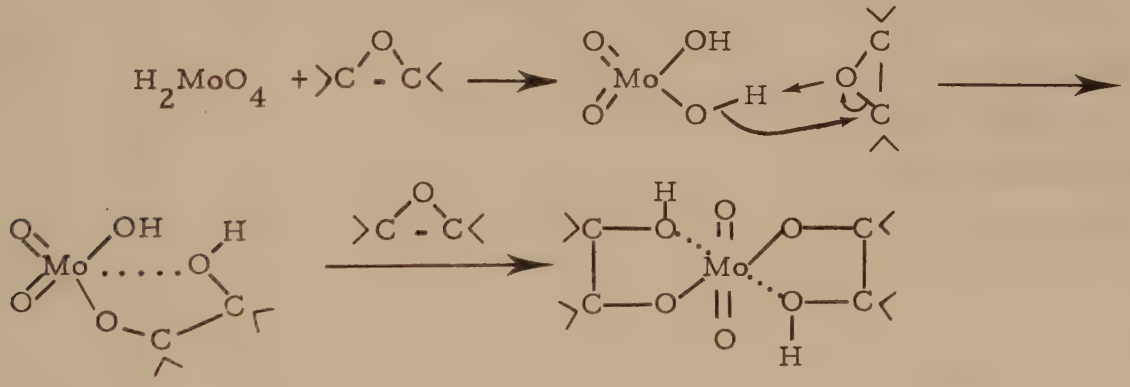
Les inhibiteurs de radicaux libres n'interviennent pratiquement pas au cours de l'époxydation, par contre, des solvants plus polaires peuvent ralentir fortement la vitesse par formation de composés stables avec l'acide molybdique.

D'après l'étude bibliographique, tous les auteurs cités soulignent la présence d'un mécanisme de type électronique, que nous écrirons :



Un mécanisme entièrement concerté parait donc probable.

La diminution de la sélectivité en fin d'époxydation est dûe à l'apparition de molybdates de diols.



L'utilisation de solvants peu polaires favorise la précipitation d'une partie du catalyseur qui peut se décomposer en Mo^{5}.

Activation du catalyseur (rapide irréversible)

$$Mo^{6} + ROOH \longrightarrow Mo^{5} + RO_2^{\cdot} + H^{+}$$

$$Mo^{5} + ROOH \longrightarrow Mo^{6} + RO^{\cdot} + OH^{-}$$

$$\{H_2 Mo O_4\}$$

réaction principale

$$H_2MoO_4 + ROOH \rightleftharpoons [H_2MoO_4 \ldots . ROOH]$$

$$[H_2Mo O_4 \ldots . ROOH] + \text{>C=C<} \longrightarrow H_2MoO_4 + ROH + \text{>C(O)C<}$$

réactions secondaires

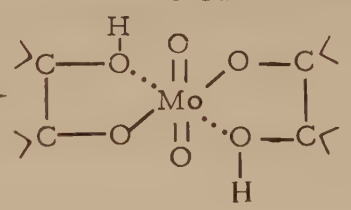
$$[H_2MoO_4 \ldots ROOH] \xrightarrow{\Delta} H_2Mo O_5$$

(sans oléfine)

$$[H_2Mo O_4 \ldots . ROOH] \xrightarrow[\text{polaires}]{\text{solvants peu}} H_2Mo O_4 . H_2O$$

$H_2Mo O_4 . H_2O$ —polymérisation et réactions d'oxydo-réduction→ bleu de molybdène

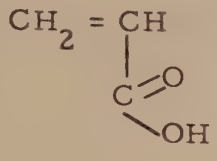
$$H_2 Mo O_4 + \text{>C(O)C<} \longrightarrow$$



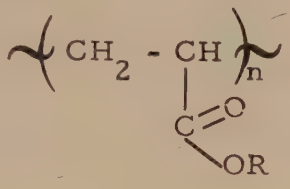
2° partie

VALORISATION DE L'ISOBUTYRALDEHYDE EN METHACRYLATES

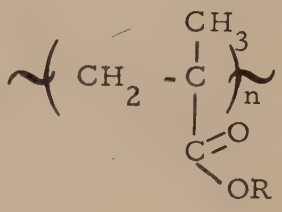
Les polymères acryliques dérivent structuralement de l'acide acrylique (I). Cette famille comprend les polyacrylates (II), les polyméthacrylates (III) dont le polyméthacrylate de méthyle (IV) est commercialement l'élément le plus important avec le polyacrylonitrile (V).

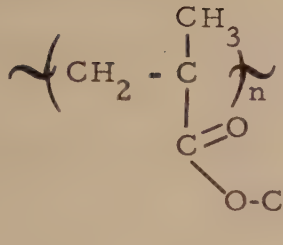


(I)

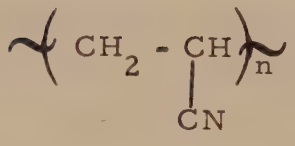


(II)





(IV)



(V)

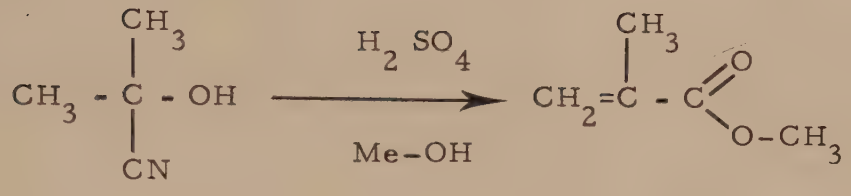
La première préparation du polyméthacrylate de méthyle a été faite vers 1930 par R. HILL (143, 144). Le monomère était préparé par déshydratation de l'ester α-hydroxy isobutyrique.

En 1932, J.W.C. CRAWFORD (145) découvre une nouvelle méthode de synthèse passant par la cyanhydrine, utilisée encore de nos jours.

Le polymère possède plusieurs noms commerciaux et se présente sous forme de :

- feuille - Perspex (I.C.I.), Oroglas (Rohm et Haas, U.S.A.), Plexiglas (Rohm et Haas, Allemagne).
- poudre pour moulage - Diakon (I.C.I.), Acry-ace (Fudow Chemical C°, Japon), Lucite (Du Pont), Vedril (Montecatini).

UGILOR, en France, est le principal producteur de (poly)méthacrylates, utilisant le procédé à la cyanhydrine.



Nous avons envisagé la réalisation d'une suite de réactions, en partant de produit , peu ou pas valorisé en pétroléochimie, et aboutissant au méthacrylate, tout en utilisant une réaction du type Halcon.

Deux autres critères étant imposés, si l'on veut faire une application industrielle : rentabilité du procédé et faible degré de pollution.

L'obtention d'époxydes par la chlorhydrine s'accompagne de rejets polluants toxiques à la faune et la flore.

D'après B. DOUDOROFF et coll. (146), la toxicité du chlorure de calcium se situe entre 0,3 et 1 g/l de calcium. La chaux en excès peut être également très toxique pour les poissons lorsque le pH est entre 9 et 10. Il y a alors lésion de l'épiderme et des branchies, les poissons meurent asphyxiés par suite de désagrégation progressive de leur appareil respiratoire (147).

D'autres effets toxiques sont enregistrés pour l'acide cyanhydrique et ses dérivés.

Aussi, proposons nous un nouveau modèle pour l'obtention de polyméthacrylates.

Synthèse et Valorisation de l'Isobutyraldéhyde

(1) $CH_3-CH=CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow{Co_2(CO)_8}$ $CH_3-CH_2-CH_2-CHO$ + $(CH_3)_2CH-CHO$

(2) $(CH_3)_2CH-CHO \xrightarrow{O_2} (CH_3)_2CH-COOH$

(3) $(CH_3)_2CH-COOH$ + oléfine ou alcool $\xrightarrow{H^+}$ $(CH_3)_2CH-COOR$

(4) $(CH_3)_2CH-COOR \xrightarrow{O_2} (CH_3)_2C(OOH)-COOR$

(5) $(CH_3)_2C(OOH)-COOR + >C=C< \xrightarrow{Mo}$ $(CH_3)_2C(OH)-COOR$ + $>C-C<$ (époxyde)

(6) $(CH_3)_2C(OH)-COOR \xrightarrow{-H_2O} CH_2=C(CH_3)-COOR$

(7) $n\ CH_2=C(CH_3)-COOR \xrightarrow{\text{polymérisation}} \sim [CH_2-C(CH_3)(COOR)]_n \sim$

L'isobutanal est un sous-produit important de la synthèse OXO du n-butanal, son oxydation conduit sans difficulté à l'acide isobutyrique. Ce dernier possède un atome d'hydrogène porté par un carbone tertiaire et peut facilement être transformé en hydroperoxyde. En fait l'acide α-hydroperoxy isobutyrique n'est pas stable à la différence de ses esters. Ces esters α-hydroperoxy isobutyriques peuvent réagir sur une oléfine selon la réaction Halcon et donner conjointement l'époxyde et les esters α-hydroxy isobutyriques, dont la déshydratation avec ou sans transestérification permettrait d'obtenir des méthacrylates.

La partie alcoolique de l'ester sera le groupement t-butyle car ce radical améliore sensiblement le rendement et d'autre part ne peut être attaqué par l'oxygène.

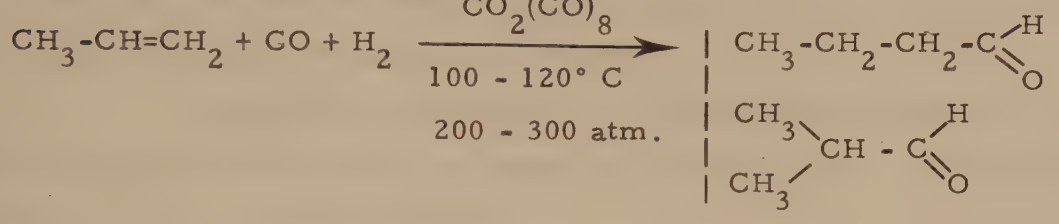
Le premier chapitre sera consacré à la description des différentes étapes de synthèse. Le deuxième décrira plus particulièrement les résultats expérimentaux lors de la synthèse d'ester isobutyrique, α-hydroperoxy et α-hydroxy ; les autres étapes ne présentant pas de difficulté majeure.

CHAPITRE 1 :

SYNTHESE D'ESTERS (POLY) METHACRYLIQUES SELON LE MODELE TRADITIONNEL ADAPTE A NOTRE PROCEDE.

1 - 1 OBTENTION DE L'ISOBUTYRALDEHYDE.

La réaction appelée OXO a été découverte vers 1940 et concerne la formation d'aldéhyde à partir d'une oléfine et d'un mélange équimoléculaire d'hydrogène et d'oxyde de Carbone, en présence de catalyseur au Cobalt (148).



Le catalyseur peut être le dicobalto octacarbonyle, un sel de Cobalt ou le métal lui-même ; ces deux derniers donnent le dérivé carbonylé au cours de la réaction.

Le rapport des isomères n- et iso- est de l'ordre de 4 à 4,5 pour 1.

Le mécanisme de la réaction a particulièrement été étudié (150 - 157) et décrit (158).

On explique la formation du sous-produit de la réaction, l'isobutanal, au moyen d'un complexe π oléfinique subissant un transfert de ligande hydrure, mis en évidence par spectroscopie (156).

1 - 2 OBTENTION DE L'ACIDE ISOBUTYRIQUE.

Dans la série des butyraldéhydes, le dérivé normal peut être oxydé par l'oxygène en présence de butyrate de manganèse (159), de butyrate de Cobalt (160, 161) ou d'acétate de chrome (162), avec des rendements égaux ou supérieurs à 90 %.

L'isobutyraldéhyde peut être oxydé dans les mêmes conditions avec des sels de manganèse et de cobalt (163 - 164).

L'isobutyraldéhyde et le propylène peuvent être oxydés conjointement pour donner l'acide isobutyrique et l'oxyde de propylène à 30° C et sous 2 à 10 atm. (165) avec éventuellement du dicyclopentadiényl dichlorure de titane (166).

La carboxylation des oléfines consiste à hydrolyser le dérivé acylé du métal obtenu dans l'hydroformylation. Pour le propylène, le mélange d'acides butyriques est donné par le rapport $\frac{n}{iso}$ = 0,75 dans le cas du nickel carbonyle (167), 3 à 4 dans le cas du dicobaltoctacarbonyle (167) et 0,5 dans le cas du palladium (168).

1 - 3 OBTENTION DES ESTERS ISOBUTYRIQUES.

Si la synthèse directe d'un ester à partir d'un acide et d'un alcool I ou II est aisée (169), par contre avec un alcool III, dans les mêmes conditions, les rendements sont mauvais. Cependant, il est possible de travailler en phase vapeur et en présence de catalyseur.

SABATIER et MAILHE (170) citent la formation de l'isobutyrate de t-butyle à partir de l'acide isobutyrique et du t-butanol, en présence d'oxyde de titane à 235° C en phase vapeur.

L'ester d'un acide et d'un alcool III est préparé en général à partir de l'anhydride en présence de chlorure de zinc (171 - 173) ou à partir du chlorure d'acide en présence d'une base azotée (arylamine le plus souvent) (171, 173).

Une autre méthode consiste à la carboxylation d'une oléfine en milieu alcoolique (174).

On peut aussi condenser l'isobutène sur un acide organique en présence d'un catalyseur acide du type Bronsted ou éventuellement fixé sur une résine (175, 176). L'acide sulfurique est souvent utilisé cependant, il favorise également la formation des dimères et trimères de l'oléfine. Cette polymérisation serait diminuée par l'emploi d'acide p.toluènesulfonique (177, 178).

Dans les acides de Lewis, le trifluorure de bore semble donner d'assez bons résultats avec l'éthylène ou les oléfines monosubstituées, par contre dans le cas de l'isobutène, il ne semble pas que l'on puisse avoir des esters t-butyle (179).

Lorsqu'on utilise un acide minéral comme catalyseur, il est nécessaire de le neutraliser en fin de réaction pour réaliser la distillation.

L'utilisation de résine présente certains avantages : le catalyseur est en phase hétérogène, la résine peut être régénérée en cas de diminution de son activité et on n'observe qu'une formation limitée d'oligomères.

En 1954, la Société Rohm et Haas signale la préparation des résines acides par copolymérisation du formaldéhyde avec le phénol, la mélamine ou l'urée, puis sulfonation (180 a).

En 1962, elle lance le copolymère styrène et di ou trivinyl-benzène (15/1), également sulfoné (180 b). Elle suggère cette méthode pour utiliser uniquement l'isobutène d'une coupe C_4 dans l'estérification d'un acide organique. Les autres hydrocarbures en C_4 sont peu réactifs dans ces conditions. Ce type de catalyseur a été étudié également par A. GAUVREAU (181) et D.I. SALETAN (182).

1 - 4 OBTENTION DES ESTERS α-HYDROPEROXY ISOBUTYRIQUES.

D'excellents ouvrages comprenant de nombreuses références bibliographiques traitent de la synthèse et de l'étude des hydroperoxydes (183 - 190).

Il existe deux procédés essentiels de préparation des hydroperoxydes organiques utilisant respectivement l'eau oxygénée et l'oxygène en tant qu'agents oxydants.

1.4.1. Procédé utilisant l'eau oxygénée.

Cette voie nécessite un alcool ou une oléfine comme produit de départ.

- action de H_2O_2 (10 à 30 %) sur les sulfates de dialcoyle en milieu alcalin (185),
- action de H_2O_2 (30 %) sur les méthylsulfonates d'alcoyle préparés eux-mêmes à partir de sulfochlorure de méthyle et d'un alcool en présence de pyridine (191).
- action de H_2O_2 (30 %) sur les acides alcoylsulfoniques préparés par action de l'acide sulfurique sur l'alcool (une des méthodes les plus employées au laboratoire) (192, 193) ou par action de l'acide sulfurique sur une oléfine (194 - 196).
- action de H_2O_2 (30 %) sur les chlorures de triaryl méthyle (197, 198).
- action de H_2O_2 (90 %) sur les alcools tertiaires (194), (199 - 201).

1.4.2. Procédé utilisant l'oxygène.

Cette méthode est en général plus rentable.

- action de l'oxygène sur les dérivés organo-magnésiens (202)
- action de l'oxygène sur un carbanion (203, 204),

Les esters aliphatiques ou cycliques peuvent être oxydés par cette voie. L'α-hydroperoxy isobutyrate de t-butyle est préparé par action du t-butylate de potassium sur l'isobutyrate de t-butyle en présence d'oxygène, puis hydrolysé (F = 47, 5 - 48, 5° selon (205)).

Cependant cette méthode ne nous a pas donné des rendements apprécia-bles, même en utilisant de bons solvants des t-butylates alcalins, comme HMPT par exemple.

- L'autoxydation peut être conduite en milieu homogène (produit pur ou dissout dans un solvant inerte vis-à-vis de l'oxydation) ou bien, en émulsion aqueuse en présence de savon, sa vitesse est favorisée par une élévation de température ainsi que par l'action d'un rayonnement Ultra-Violet (185).

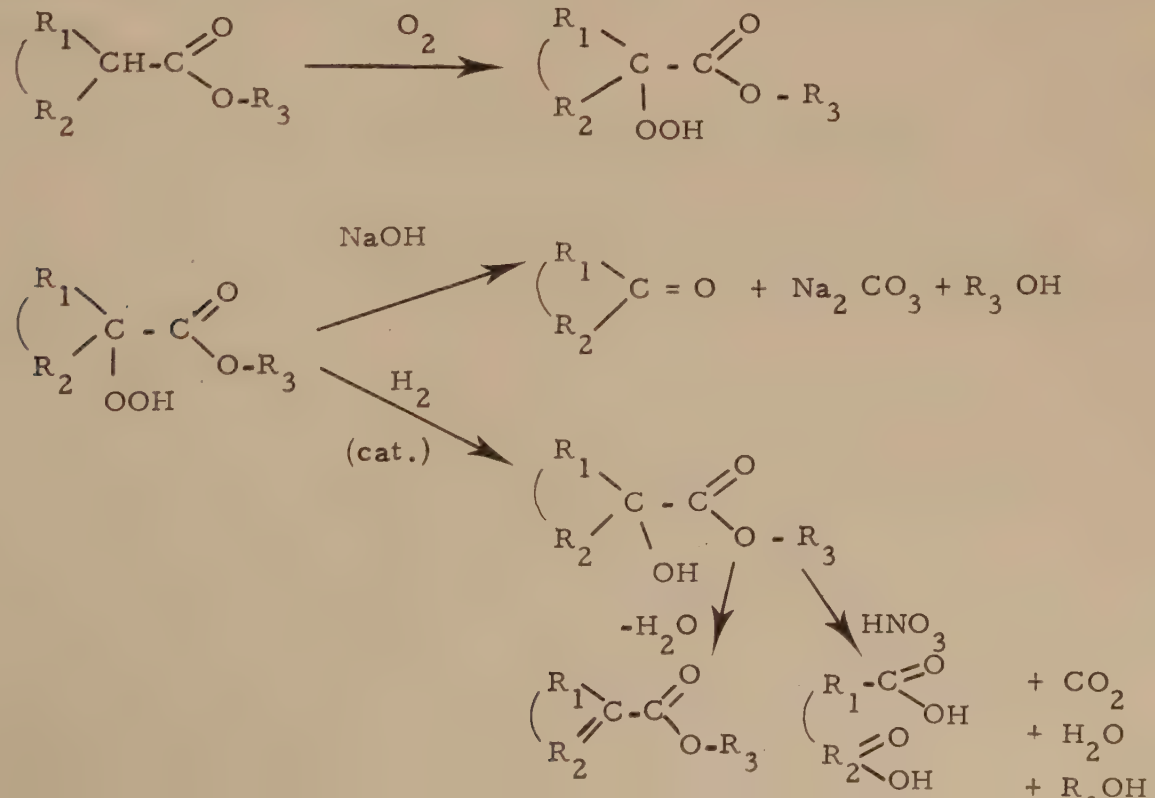
L'oxydation de l'acide isobutyrique donne,d'après la mise au point de O. MAAS, l'anhydride carbonique, les acides acétique et α-hydroxy isobutyrique, l'acétone et le propanal (206).

L'oxydation de l'acide isobutyrique en présence de $Pb\,O_2$ produit de l'acétone, de l'anhydride carbonique, dans le rapport $CH_3CO\,CH_3/CO_2 = 1$ et de l'isopropanol. Le gaz carbonique, mis en évidence par marquage isotopique au ^{14}C, provient du groupement carboxylique (207).

Il a été montré, dans l'oxydation des esters, l'attaque de l'oxy-gène sur la liaison C - H de la partie alcyle et de la partie alcoyle, linéaire ou ramifiée (208, 209).

J.J. FUSHS cite l'autoxydation des isobutyrates de méthyle, de n-Butyle et des esters d'acide cyclohexane carboxyliques, en phase liquide (210).

Les étapes suivantes prévoient une valorisation possible de l'hydroperoxyde.



Les rendements en hydroperoxyde restent assez faibles ($\sim 5\%$), dans aucun des cas, il n'est signalé une pureté de l'hydroperoxyde distillé supérieure à 64 % , ce qui pourrait être dû à la formation de peroxydes plus lourds.

Dans le cas de l'isobutyrate de n-butyle, nous avons obtenu un mélange de peroxydes dû à l'attaque de la chaîne n-butyle. Il est pratiquement impossible de distinguer l' α-hydroperoxy isobutyrate de n-butyle des autres produits.

D'où nos efforts se sont portés sur l'isobutyrate de t-butyle.

1-5 OBTENTION DES ESTERS α-HYDROXY ISOBUTYRIQUES.

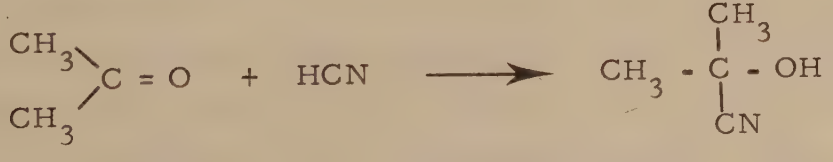
Quelques modes de synthèses classiques des α-hydroxy isobutyrates d'alcoyle sont décrits (211 - 213) par estérification de l'acide α-hydroxy isobutyrique.

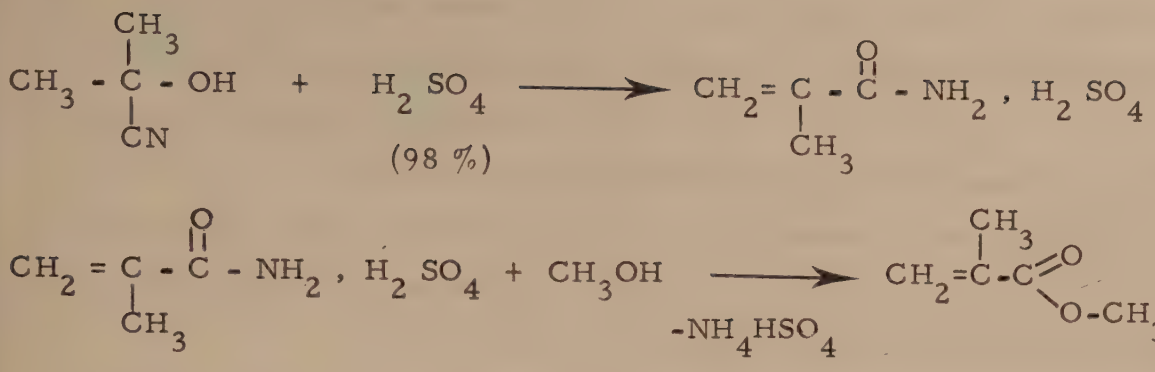
Cependant des préparations industrielles peuvent être réalisées par l'oxydation des esters par l'oxygène en présence de sels de métaux lourds ($Mn\ Br_2$, par exemple) (214).

Une autre voie possible serait la réduction des α-hydroperoxy isobutyrates d'alcoyle correspondants par hydrogénation (hydrogène gazeux en présence de catalyseurs, hydrogène moléculaire, hydrures métalliques) par réduction (composés du soufre, du phosphore et des amines) (215) mais le procédé Halcon que nous avons vu, serait de loin le plus avantageux sur le plan industriel.

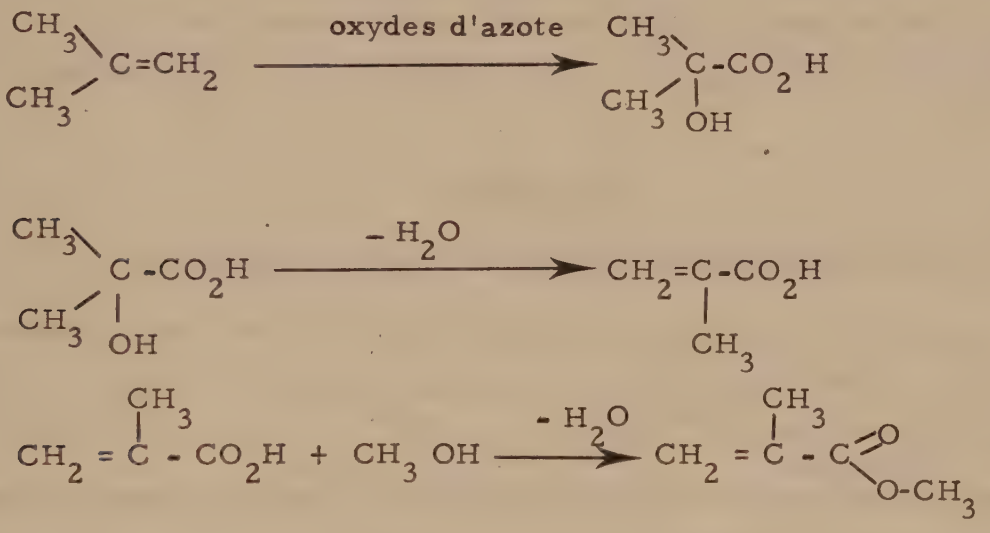
1 - 6 OBTENTION DES ESTERS METHACRYLIQUES.

Le procédé industriel de préparation du méthacrylate de méthyle, découvert par I.C.I. (144) et utilisant la cyanhydrine, a été développé par ROHM et HAAS (216).





Une autre voie est en étude par l'Escambia Chemical, qui suggère l'oxydation de l'isobutène puis, déshydratation de l'acide α-hydroxy isobutyrique et estérification (217).



Cette oxydation a été étudiée également par B.V. OUSTAVCHIKOV et coll. (218) et la Japan Catalytic Chemical Industrie (219).

Si les méthacrylates peuvent être obtenus à partir de l'acide méthacrylique (220, 221) selon une estérification classique, il n'en est pas de même pour le méthacrylate de t-butyle qui est préparé soit par l'intermédiaire de chlorure de méthacryloyle et du t-butanol (222), soit par condensation de l'acide isobutyrique et de l'isobutène (223).

La déshydratation de l'acide α-hydroxy isobutyrique et ses esters a également été étudiée (224 - 228), en présence de catalyseur acide ou basique, en phase liquide ou en phase gazeuse avec H_2SO_4, $ClSO_3H$, l'oléum, SO_3, $N(R)_3$, ou le pyrosulfate (229) et $SOCl_2$, PCl_3, $POCl_3$ ou P_2O_5 (231).

Des estérifications ou transestérifications sont possibles en présence de phosphate de calcium (233) ou d'aluminium, de manganèse et de magnésium (234).

Les méthacrylates peuvent également être préparés en utilisant l' α-hydroxy isobutyrate d'alcoyle (235) ou l' α-acétoxy isobutyrate d'alcoyle (236) avec les mêmes catalyseurs.

La présence d'inhibiteurs de polymérisation est nécessaire au cours de la déshydratation des α-hydroxy isobutyrates d'alcoyle (hydroquinone ou hydrocarbures aromatiques) (237).

Enfin, l'acide méthacrylique peut être obtenu à partir de la méthacroleine (238, 239), elle-même obtenue par oxydation de l'isobutyraldéhyde (240, 241).

1 - 7 OBTENTION DES ESTERS POLYMETHACRYLIQUES.

Nous avons relevé les constantes physiques des polyméthacrylates d'alcoyle jusqu'en C_4 d'après J.W.C. CRAWFORD (242) (Tableau 14).

Tableau 14

Constantes physiques des esters polyméthacryliques.

R	Poids moléculaire ($\times 10^{-4}$)	d_4^{20}	n_D^{20}	Indice de dureté (Kg/mm^2)	Point de ramollissement
CH_3-	20 - 30	1,187	1,492	25	119
$CH_3 - CH_2-$	36	1,119	1,483	11	81
$CH_3 - CH_2-CH_2-$	(*)	1,085	1,484	7	55
$(CH_3)_2 CH -$	12	1,033	1,472	13	88
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$	13 (*)	1,058	1,485	(**)	30
$(CH_3)_2CH - CH_2-$	(*)	1,045	1,477	9	67
$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-$	18	1,052	1,480	10	60
$(CH_3)_3 C -$	13	1,022	1,467	15	104

* l'échantillon est gonflé mais non dissous.

** l'échantillon est trop mou pour le test.

Indice de dureté :

L'échantillon sous forme de tétrahèdre, subit une force de 5 kg pendant 1 minute. L'indice de dureté est exprimé en kg/mm^2, selon la formule $H = 1,854 \frac{P}{D^2}$

P = force appliquée (Kg)

D = longueur moyenne (mm) de la diagonale du tétrahèdre comprimé.

Point de ramollissement :

Il est mesuré par la méthode Vicat, en utilisant un poids de 1 Kg et une programmation de température de 50° C/heure.

En passant d'un ester d'alcoyle I à un ester d'alcoyle III, pour la série butyle, on voit une augmentation de l'indice de dureté ; ceci correspond également aux résultats de NEHER sur la série des acrylates de butyle (243).

Les modes d'obtention des polymères à partir des monomères sont nombreux et quelquefois conduisent à des propriétés légèrement différentes.

Le polyméthacrylate de t-butyle peut être préparé en utilisant des rayons gamma, des réactifs de Grignard ou le peroxyde de benzoyle, comme initiateurs (244), ces résultats sont exposés dans le tableau 15.

Tableau 15

Influence de l'initiateur sur le polyméthacrylate de t-butyle

Polymère obtenu par	F (° C)	Structure
Rayons gamma	165	syndiotactique
Réactifs Grignard	100	isotactique
Peroxyde de benzoyle	150	syndiotactique

Du fait des constantes physiques proches, le polyméthacrylate de t-butyle pourrait concurencer le polyméthacrylate de méthyle, si son prix de revient était compétitif.

CHAPITRE 2 :

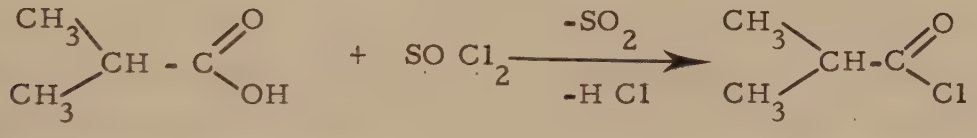
RESULTATS EXPERIMENTAUX SELON LE MODELE PROPOSE

2 - 1 SYNTHESE DE L'ISOBUTYRATE DE t.BUTYLE

Nous avons réalisé cette synthèse d'abord par la méthode classique, à savoir, passage d'un intermédiaire chlorure d'isobutyryle ; ensuite, la synthèse à partir de l'isobutène en présence d'acide sulfurique ou de résine.

2.1.1. Par l'intermédiaire du chlorure d'isobutyryle.

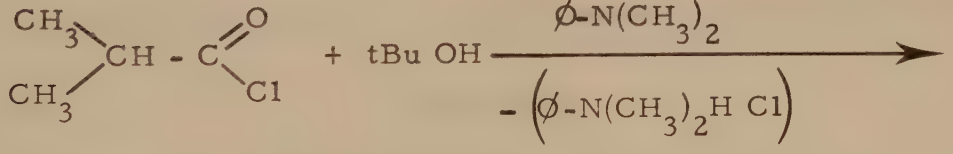
Nous avons suivi la méthode de HORNING (245) avec réactifs et solvants redistillés et anhydres, en utilisant un léger excès de chlorure de thionyle par rapport à l'acide isobutyrique.

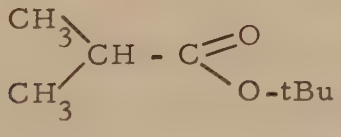


E_{760} = 90 - 92° C

Rendement = 94 % , $n_D^{20,4}$ = 1,4119

Au chlorure d'isobutyryle obtenu, on ajoute le t-butanol en solution dans l'éther anhydre en présence de diméthyl aniline (173).





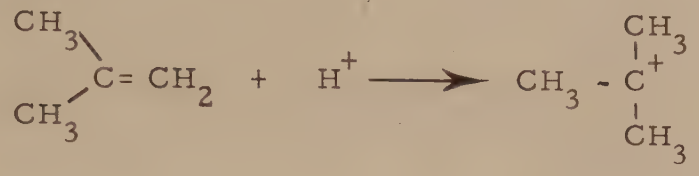
E_{760} = 127 - 129° C

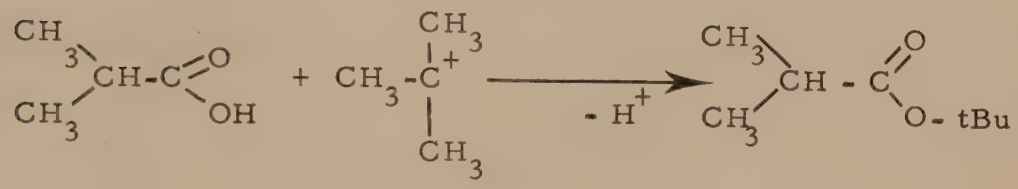
Rendement = 48 % , $n_D^{22,4}$ = 1,3918

2.1.2. Condensation de l'isobutène sur l'acide isobutyrique.

2.1.2.1. En présence d'acide sulfurique.

Nous avons appliqué la méthode générale d'estérification à notre cas (175, 223).





L'isobutène est condensé dans un piège à -80° qui est relié successivement à un piège à $CaCl_2$, à un flacon laveur muni, dans le fond, d'une plaque frittée de porosité G 1, d'un barreau aimanté, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à alcool à -20°, relié à un piège à -80°, une fiole de garde et un bulleur.

Le cyclohexane, l'acide sulfurique et l'acide isobutyrique sont placés dans le flacon laveur. L'isobutène est absorbé par la solution acide. En fin de réaction, les acides sont neutralisés par le bicarbonate de sodium.

La phase organique, lavée à l'eau puis séchée sur $MgSO_4$ anhydre, est distillée.

Dans le tableau 16, nous indiquons les résultats obtenus.

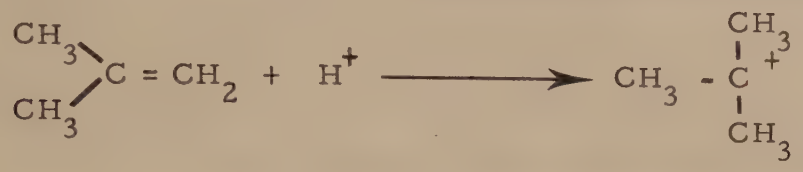
Tableau 16

Condensation de l'isobutène sur l'acide isobutyrique en présence de H_2SO_4

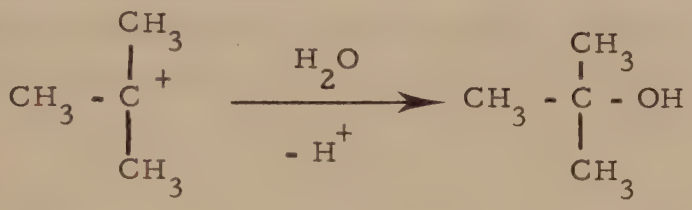
Essais	Cyclohexane (g)	H_2SO_4 (g)	Acide isobutyrique (mole)	Isobutène (moles)	Rendement (%) (*)
1	50	7	1,0	1,8	37
2	50	16,5	1,0	3,4	57
3	40	30	1,0	3,4	6

(*) Rendement = $\frac{\text{nombre de moles d'ester distillé}}{\text{nombre de moles d'acide introduit}}$

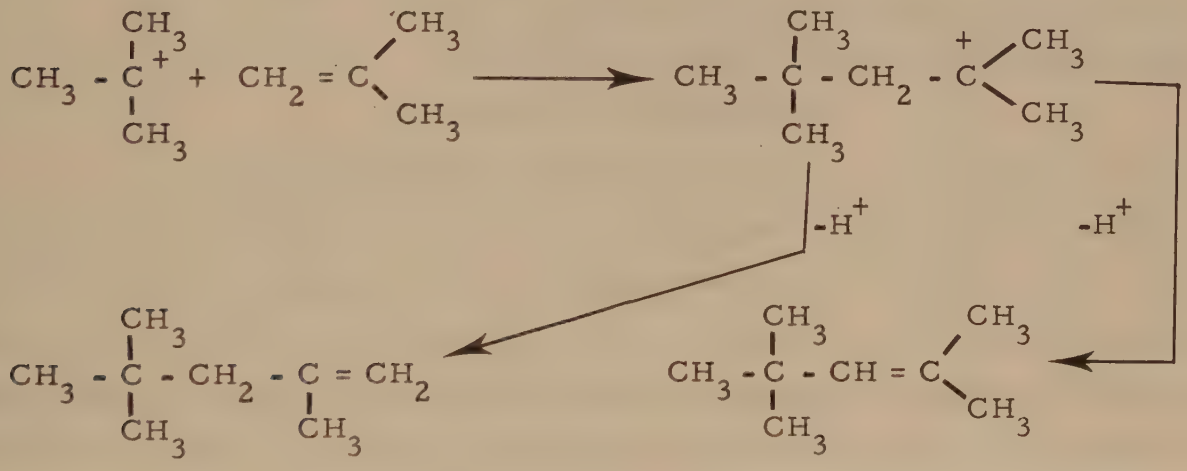
Les deux premiers essais ont été réalisés à la température ambiante rigoureusement constante ; le troisième a présenté un échauffement à cause de la quantité élevée d'acide sulfurique et nous avons observé la formation de sous-produits en quantités non négligeables qui ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse et par I.R., par comparaison avec les produits commerciaux.



- t-butanol : produit d'hydrolyse



- diisobutènes (DIB) : produit de dimérisation de l'isobutène (2 isomères)



(80 %) (20 %)

Triméthyl-2, 4, 4 pentène-1 Triméthyl-2, 4, 4 pentène-2

- triisobutènes (TIB) : produit de trimérisation de l'isobutène.

2.1.2.2. En présence de résine échangeuse d'ions.

La résine Amberlyst 15 (Rohm et Haas), que nous avons utilisée, est un polystyrène sulfoné préparé par la copolymérisation du styrène et du divinylbenzène, sulfoné par l'acide sulfurique, puis lavé, séché et tamisé.

2.1.2.2.1. Mise au point de la synthèse de l'ester.

Dans une colonne de verre de 1,9 cm de diamètre intérieur et de 60 cm de long, on place 50 g de résine sèche et 30 g d'acide isobutyrique. Puis, on envoie l'isobutène par le bas de la colonne jusqu'à saturation.

L'analyse chromatographique en phase vapeur du mélange réactionnel permet d'observer des rendements en ester par rapport à l'acide introduit, atteignant 90 %. Ceci nous a poussé à réaliser la synthèse par recyclage du mélange réactionnel et par introduction en continu, des réactifs.

Pour éviter la formation du t-butanol, il est nécessaire d'avoir un acide isobutyrique parfaitement anhydre, ce qui impose de le distiller en présence de benzène pour une élimination azéotropique de l'eau.

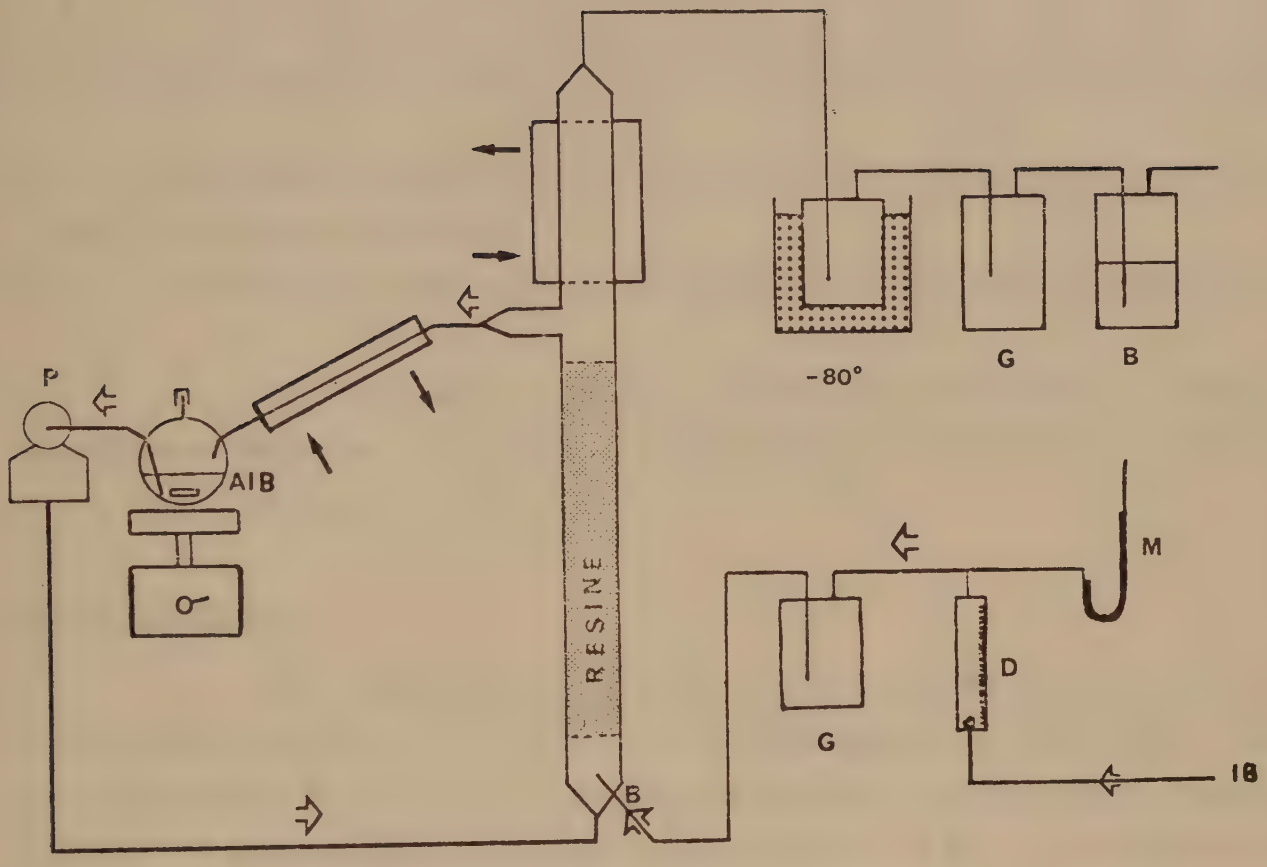
2.1.2.2.2. Etude de la synthèse de l'ester par recyclage de l'acide isobutyrique et par introduction à débit constant de l'isobutène.

L'appareillage est décrit (figure 20). La bouteille d'isobutène placée sur une bascule est reliée successivement à un débitmètre, un manomètre à mercure, un piège à $Ca\ Cl_2$. Le gaz arrive par un effilé au bas d'une colonne de 1,9 cm de diamètre intérieur , remplie de résine sur 65 cm de hauteur (70 g). Un tricol de 5 l, avec agitation magnétique, contient l'acide isobutyrique en stock. Une pompe, péristaltique aspire le mélange et le refoule au bas d'une colonne, alors que le trop-plein de la colonne revient dans le ballon. La troisième tubulure du tricol sert aux prises d'échantillons. Le sommet de la colonne est muni d'un réfrigérant à alcool à -20° C, suivi d'un piège à -80°, une fiole de garde et un bulleur.

En fin de manipulation, on ajoute de l'eau, la phase organique est lavée par une solution saturée de bicarbonate de soude, à l'eau, puis séchée sur $Mg\ SO_4$ anhydre et distillée.

Les résultats sont exposés dans le tableau 17.

Fig. 20 :



Synthèse de l'ester par recyclage de l'acide isobutyrique et par introduction à débit constant de l'isobutène.

P = Pompe
G = Fiole de Garde
B = Bulleur
D = Débimètre

M = Manomètre
IB = Isobutène
AIB = Acide Isobutyrique

Tableau 17

Condensation de l'isobutène sur l'acide isobutyrique en présence de résine.

Essais	Résine (g)	Acide isobutyrique (moles)	Isobutène (moles)	Isobutène débit(g/h)	Temps (h)	Rendement (%) R_1 (*)	Rendement (%) R_2 (**)
1	70	20,5	39,0	125	15	66	54
2	70	21,0	35,8	190	8,5	59	42
3	70	20,5	50,0	220	11	77	68

(*) R_1 est déterminé à partir des résultats de la chromatographie en phase gazeuse sur le mélange réactionnel.

(**) R_2 est déterminé à partir de l'ester contenu dans la fraction distillée à 125/130°.

L'ester peut être entraîné dans les fractions légères et aussi se décomposer faiblement au cours de la distillation,ce qui explique les différences entre les rendements R_1 et R_2.

Etudes cinétiques.

Les réactions ont été suivies par l'évolution de l'acide isobutyrique. L'échantillon prélevé est injecté dans un chromatographe, modèle F et M 700, avec une colonne de 3 m de long, 1/4 de pouce de diamètre, une phase fixe Firebrick A W 60 - 70 mesh et phase stationnaire silicone SE 30 à 20 %. Les températures de la colonne,de l'injecteur et du détecteur à catharomètre sont respectivement de 110°, 150 et 150°.

Le débit du gaz vecteur hydrogène est de 2,0 l/h.

L'augmentation de volume est proportionnelle au temps. Si N est le nombre de moles d'acide isobutyrique présent au temps t et No, le nombre de moles d'acide introduit ou nombre de moles d'acide et d'ester présents, au temps t la vitesse sera exprimée par le nombre de moles d'acide transformé par unité de temps.

$v = -\frac{dN}{dt}$, si la réaction est du premier ordre par rapport à l'acide

$-\frac{dN}{dt} = kN$, soit $\log \frac{N}{No} = k' t$ (avec $k = k' . 2, 3$)

On calcule N/No pour chaque échantillon. Si on trace log N/No en fonction du temps (figure 21), nous obtenons des droites (tableau 18). k est proportionnel au débit d'isobutène (erreur sur $k \leq 5\%$).

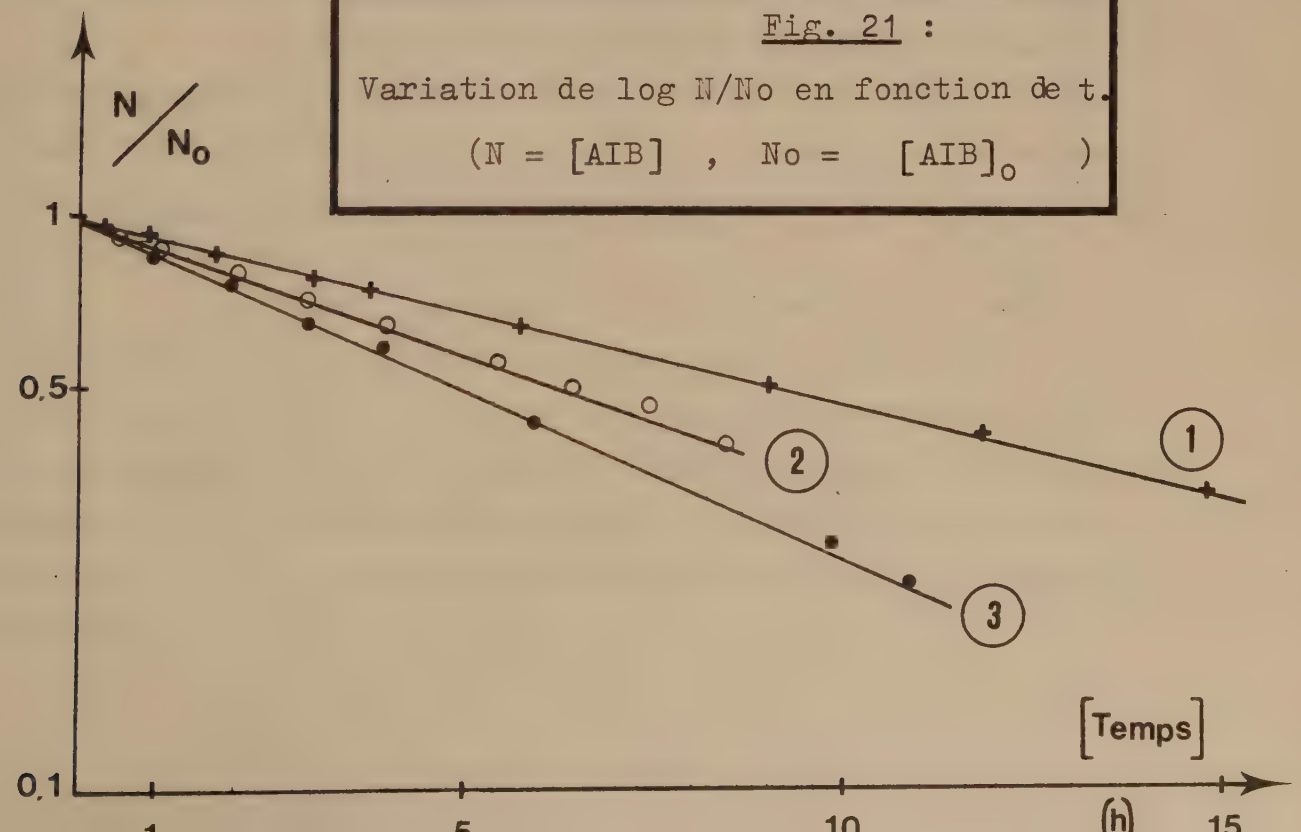
Tableau 18

Constantes de vitesse : k

Essais	débit d'isobutène (g/h)	k (h^{-1})
1	125	0,0729
2	190	0,108
3	220	0,131

La réaction est du premier ordre par rapport à l'acide isobutyrique, en accord avec les travaux de R. ALTSCHUL qui a étudié l'équilibre d'estérification de divers acides par l'isobutène en présence d'acide sulfurique (175, 246). L'ordre par rapport à l'oléfine est un, et il n'y a pas de limite diffusionnelle dans le domaine étudié.

Fig. 21 :
Variation de log N/No en fonction de t.
(N = [AIB] , No = $[AIB]_o$)



2.1.2.2.3. Etude de la synthèse de l'ester en continu par introduction simultanée de l'acide isobutyrique et de l'isobutène (*).

L'appareillage est décrit (figure 22). Les réactifs entrent par le bas d'une colonne en verre (diamètre 4 cm), (longueur 110 cm), contenant la résine sur une longueur de 100 cm. L'acide et l'oléfine sont injectés sous pression constante et à débit constant. La colonne est surmontée d'un réfrigérant à alcool à -20°, qui assure également le refroidissement de la colonne par sa double enveloppe. Le trop plein est récupéré, puis stocké à -80°.

La figure 23 représente les taux de conversion de l'acide en ester et l'acide restant, les DIB, les TIB par rapport à la quantité d'acide introduit, ainsi que la température de réaction au bas de la colonne et les débits en isobutène et acide isobutyrique.

La température convenable se situe à 18°, lorsqu'elle augmente on remarque, environ 10 heures après, une diminution de la conversion en ester et augmentation de l'acide présent, des DIB et TIB. L'augmentation des débits améliore légèrement le taux de conversion en ester.

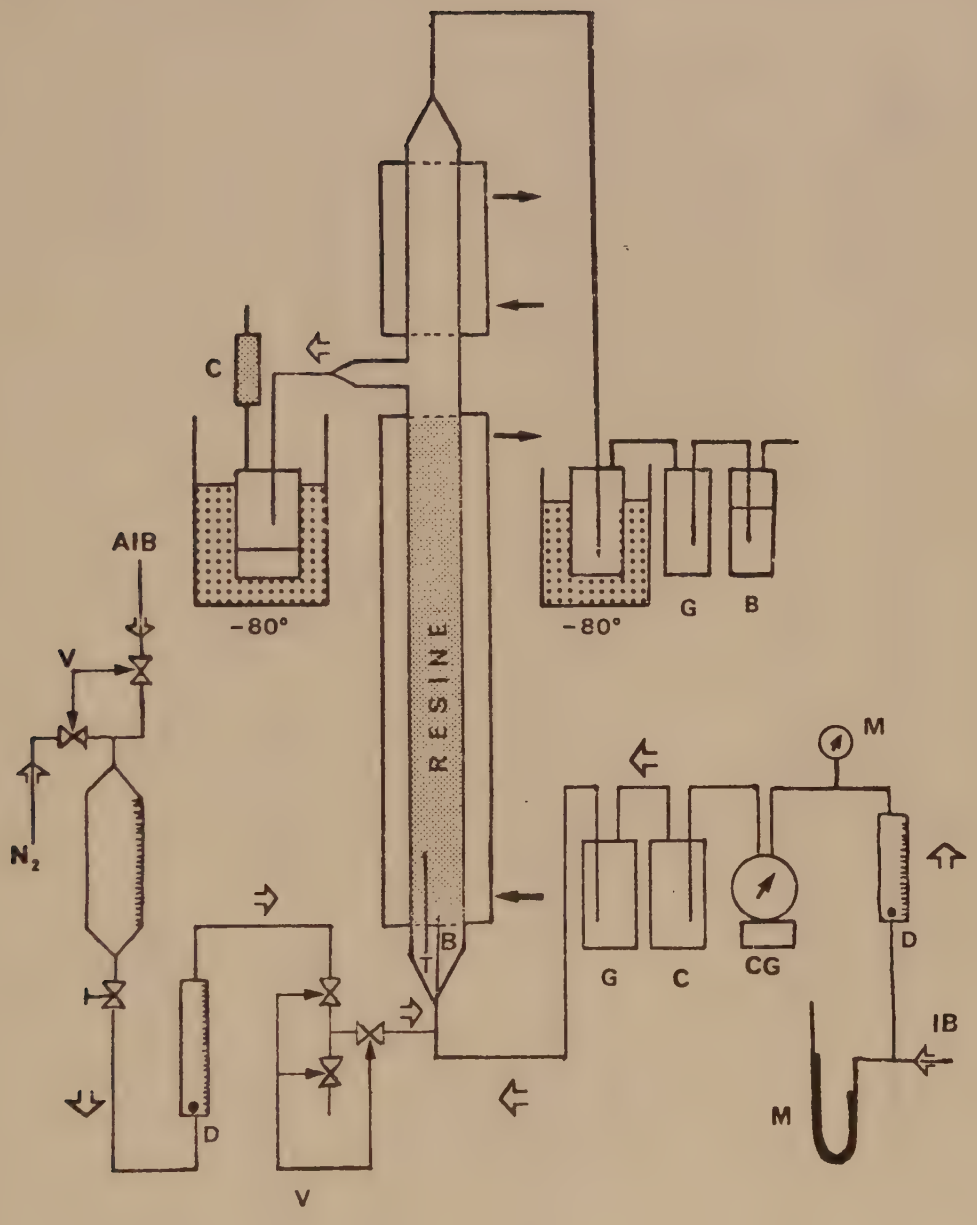
Calcul du temps de séjour.

Le traceur choisi a été l'acide n-butyrique à cause de ses propriétés physiques voisines de celles de l'acide isobutyrique. Sa plus grande réactivité sur l'isobutène entraîne une réaction plus exothermique et de ce fait, provoque l'élévation rapide de la température, quand il est ajouté (100 ml) au bas de la colonne.

L'acide n-butyrique fournit le n-butyrate de t-butyle, sa concentration peut être suivie par chromatographie en phase gazeuse, au moyen d'une colonne de 3 m de long, 1/4 de pouce de diamètre, le support fixe chromosorb W AW 60/80 mesh, la phase stationnaire diisododécylphtalate 10 % ; température de la colonne : 145° et débit du gaz vecteur hydrogène : 3,6 l/h. La surface des pics est mesurée par un intégrateur LTT 4400.

(*) en collaboration technique avec les élèves de l'I.P.S.O.I. (247, 248).

Fig. 22 :

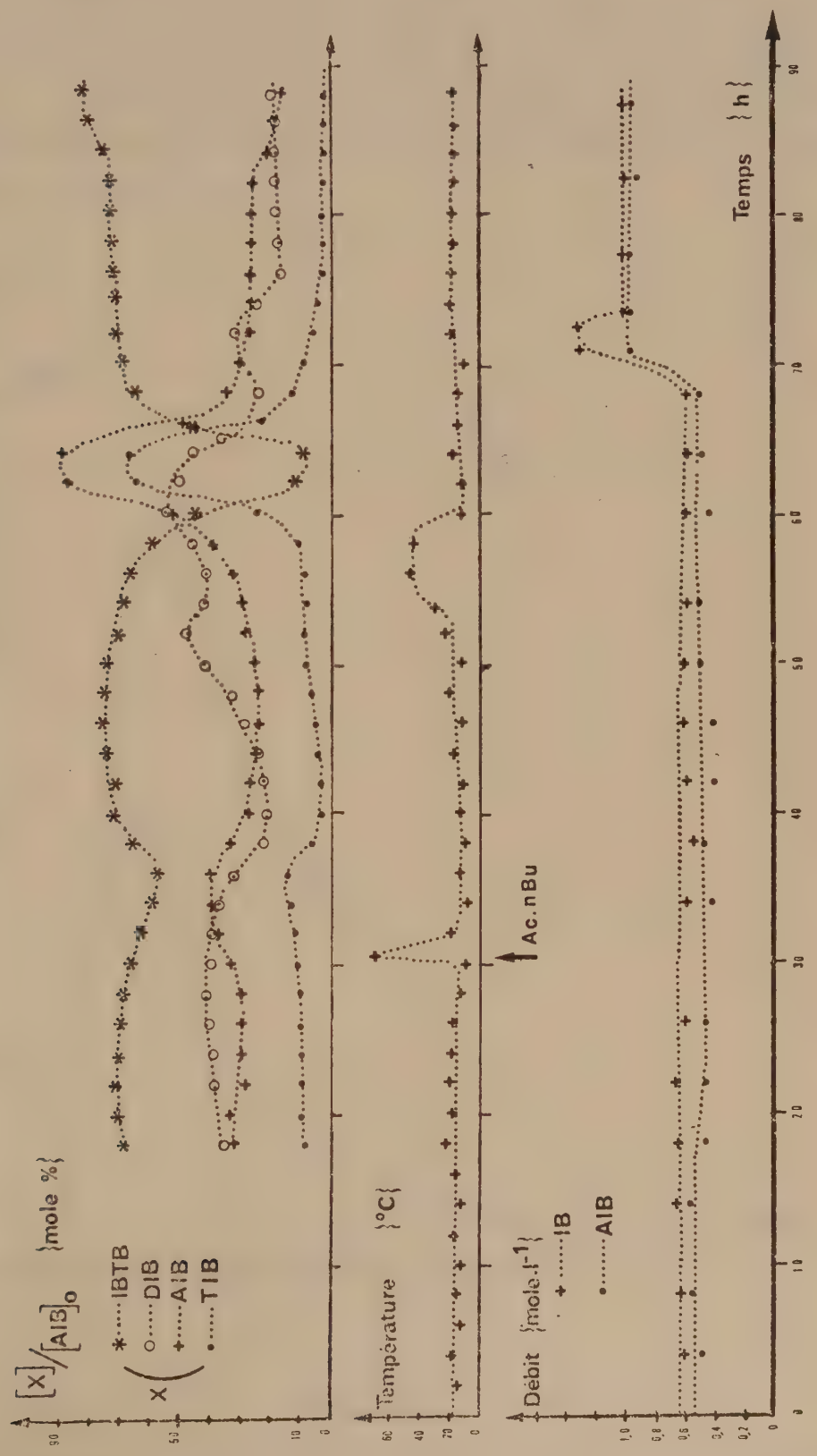


Synthèse de l'ester en continu par introduction simultanée de l'acide isobutyrique et de l'isobutène.

C = Piège à $CaCl_2$
G = Fiole de Garde
B = Bulleur
D = Débimètre
T = Thermomètre
CG = Compteur à Gaz
M = Manomètre
V = Vanne
IB = Isobutène
AIB = Acide Isobutyrique

Fig. 23 :

Conversion de l'acide isobutyrique (AIB) et de l'isobutène (IB) en isobutyrate de t-butyle (IBTB), en diisobutènes (DIB) et triisobutènes (TIB), en fonction de leurs débits, de la température et du temps.
(Utilisation de l'acide n - butyrique (Ac. nBu) comme traceur)



Si on trace les courbes C = f (t) et t. C = f (t) du traceur, le rapport des surfaces détermine le temps de séjour moyen (figure 24)

$t = \frac{S_1}{S_o}$ = 11 heures.

En fait, en tenant compte des volumes morts, le temps exact de passage sur la résine serait de 6 h environ. On peut assimiler cette colonne à un réacteur piston (249).

Cette méthode d'estérification en continu permet la production de 100 g d'isobutyrate de t-butyle par heure dans les conditions décrites.

La sélectivité en ester, par rapport à l'acide converti, est de 100 %. La conversion de l'acide correspond à 85 % pour un débit d'acide et d'isobutène de 0,9 mole/h à 20° C.

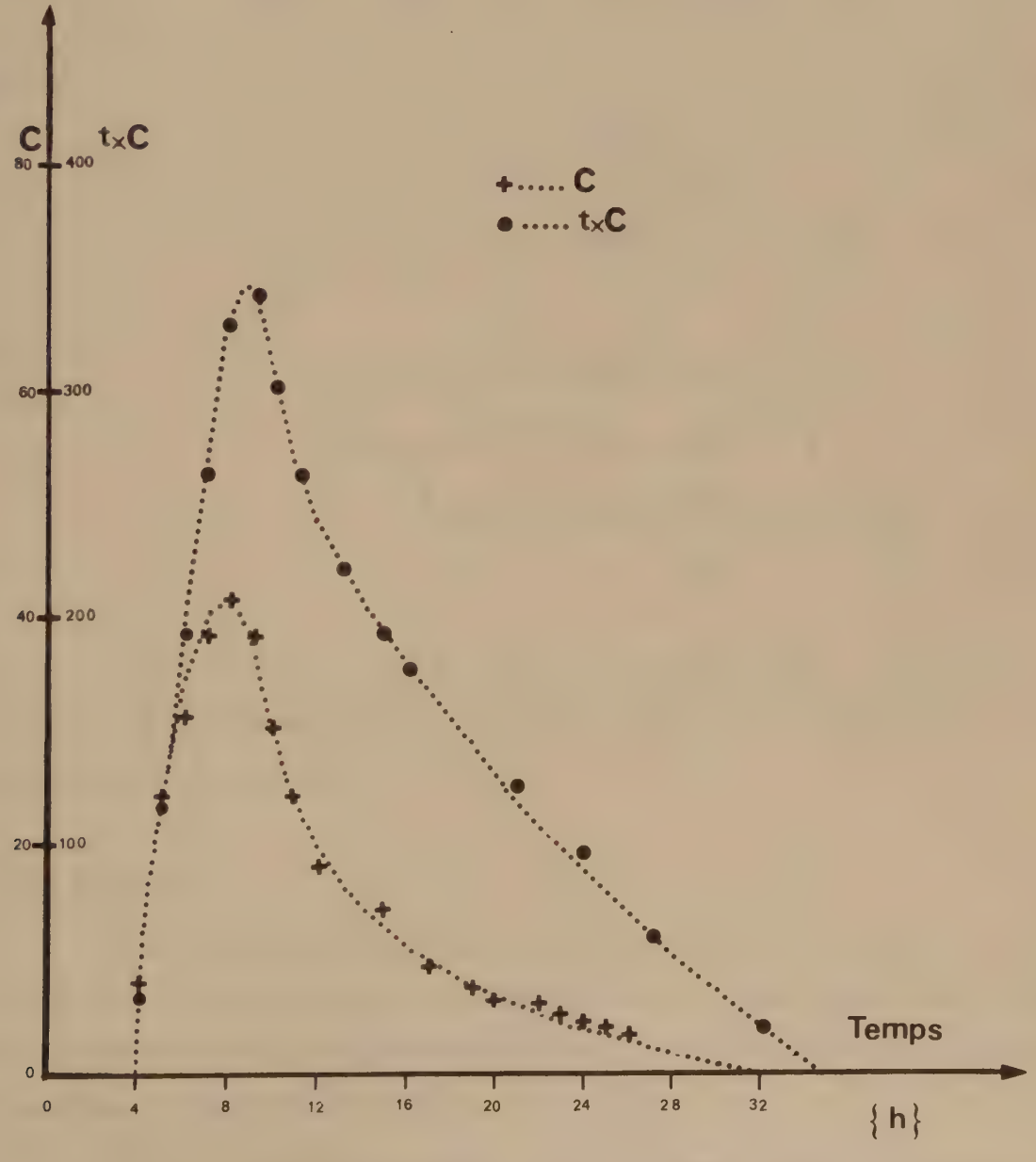
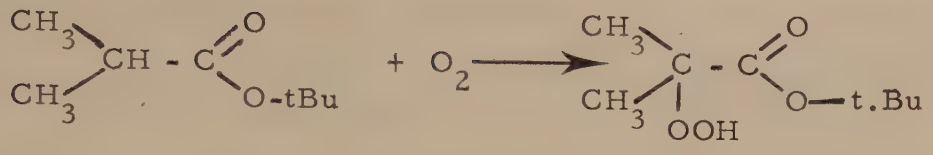


Fig. 24 :

Variation de C (directement proportionnel à la concentration du n - butyrate de t -butyle) en fonction du temps.

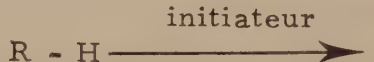
2 - 2 SYNTHESE DE L'α-HYDROPEROXY ISOBUTYRATE DE t.BUTYLE.

Réaction générale.



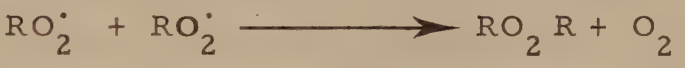
Cette réaction est radicalaire et présente plusieurs étapes. Si R–H représente l'ester, on peut écrire la suite des étapes successives.

Initiation

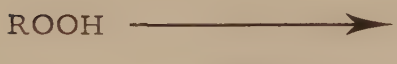


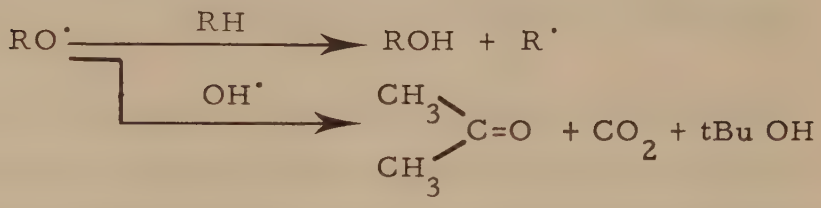
Propagation

Terminaison



Décomposition





E . RAFII signale la présence du radical t-butyle lors de la décomposition qui peut s'oxyder de la même manière que le radical R˙, pour donner des peroxydes mixtes (134).

2.2.1. Sous pression ($p \geq 4$ kg $/cm^2$)

Dans un premier essai, on place l'ester et l'initiateur (α -hydroperoxy isobutyrate de t-butyle) dans unréacteur en acier inoxydable de 750 ml ; l'oxygène est introduit avec une pression de 4 Kg $/cm^2$ qui s'élève à 7,6 Kg/cm^2 lors du chauffage du réacteur à 144°.

Dans un deuxième essai, on place l'ester dans un réacteur en verre de 3 l , puis on fait un balayage d'oxygène sous pression de 5 à 5,5 kg $/cm^2$ et à 120 - 125°. La concentration en hydroperoxyde est constante au cours du temps.

Tableau 19

Autoxydation sous pression

Essais	Réacteur	Isobutyrate de t-butyle (g)	Initiateur (g)	O_2	P kg/cm^2	T (°C)	Temps (h)	Rendement (*) (%)
1	acier	150	0,15	25g	4 → 7,6	144	9	1,5
2	verre	850	0	débit 30 l/h	5 — 5,5	120/125	23,5	1,6

(*) Le rendement est calculé en rapportant l'hydroperoxyde présent par l'ester introduit.

A priori, ce faible rendement pourrait s'expliquer par un effet de parois, qui est signalé lors de l'étape de propagation dans l'oxydation du n-butane en phase liquide (250). Il a été également montré par A.V. BOBOLEV et coll. (251) qu'au cours de cette oxydation et dans le cas d'un réacteur garni de téflon il y avait six fois plus de produits de décomposition que dans le cas d'un réacteur en acier ; la vitesse de réaction est augmentée de 6 fois environ. La cause de ce phénomène repose sur l'augmentation de la vitesse de l'étape d'initiation sous l'action du téflon et la décomposition des hydroperoxydes plus grande.

Dans notre cas, les parois du réacteur pourraient avoir peu d'influence sur le rendement car la concentration en gaz carbonique, provenant de la décomposition de l'hydroperoxyde s'élève et il y a alors compétition entre l'oxygène (agent oxydant) et le gaz carbonique (agent inhibant). La présence du CO_2 favorise la décomposition de l'ester et on remarque la formation d'acide isobutyrique.

2.2.2. Pression ambiante.

2.2.2.1. Mode opératoire.

L'oxygène est envoyé dans l'ester à reflux avec éventuellement l'initiateur (α - hydroperoxy isobutyrate de t-butyle). On remarque une diminution de la température au cours du temps, dûe à la formation de produits de décomposition. Le débit d'oxygène est de 30 l/h, un refroidissement énergique (réfrigérant garni de billes de verre et avec circulation d'alcool à -20°, doit être utilisé pour éviter les pertes par entraînement.

En fin de réaction, l'ester est distillé sous pression réduite, à température ambiante. Le résidu obtenu est filtré. L'hydroperoxyde est recristallisé dans le pentane, séché à l'air, conservé à basse température dans un dessicateur. Après sublimation l'α-hydroperoxy isobutyrate de t-butyle se présente sous forme de paillettes blanches (F = 47,0° C) (F = 47,5 - 48,5 d'après (205)).

Tableau 20

Autoxydation de l'isobutyrate de t-butyle à pression ambiante avec entraînement du CO_2 formé.

Essais	Isobutyrate de t-butyle		Initiateur (g)	T (°C)	Temps (h)	Rendements (%)	
	(g)	Pureté (%)				R_1 (*)	R_2 (**)
I	200	98,5	0	123-118	32	10,7	4,2
II	1000	98,5	0	124-116	50	14,0	10,1
III	1100	94,5	0	123-118	51	11,2	5,2
IV	800	97,0	8	125-120	68	18,9	13,4
V	1000	99,0	10	124-115	68	19,4	12,8

(*) R_1 est calculé à partir de l'hydroperoxyde dosé dans le mélange réactionnel

(**) R_2 est calculé à partir de l'hydroperoxyde obtenu après recristallisation.

La différence entre R_1 et R_2 correspond à une partie de l'α-hydroperoxy isobutyrate de t-butyle entraîné ou décomposé lors de la distillation, et à la présence de peroxydes mixtes.

D'autre part, si le taux de conversion de l'ester est plus élevé, la sélectivité en hydroperoxyde est moins bonne, car ce dernier se décompose.

2.2.2.2. Etudes cinétiques.

Les oxydations des hydrocarbures en phase liquide sont très étudiées (114, 188, 252).

Dans l'étude cinétique nous nous bornerons à analyser l'oxydation pour un taux d'avancement de 5 % (afin de ne pas tenir compte des sous-produits

d'oxydation) et moins de 0,5 % d'initiateur.

$$\text{Initiateur} \longrightarrow X^{\cdot}$$

$$R\text{-}H + X^{\cdot} \xrightarrow{k_{II}} R^{\cdot} + X\text{-}H \qquad v_i$$

$$R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\cdot}$$

$$RO_2^{\cdot} + RH \xrightarrow{k_{III}} RO_2H + R^{\cdot} \qquad v$$

$$R^{\cdot} + R^{\cdot} \xrightarrow{k_{IV}} R\text{-}R$$

$$R^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \xrightarrow{k_V} ROOR$$

$$RO_2^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \xrightarrow{k_{VI}} ROOR + O_2$$

$$RO_2H \xrightarrow{k_{VII}} \text{produits de décomposition}$$

v_i est la vitesse d'initiation et v la vitesse de formation de l'hydroperoxyde.

D'après les auteurs cités plus haut (114, 188, 252) et dans le cas général, $[RO_2^{\cdot}]$ et $[R^{\cdot}]$ sont petites et constantes avec $[RO_2^{\cdot}] \gg [R^{\cdot}]$ sous réserve que la pression partielle en oxygène soit suffisamment grande.

Nous pourrons utiliser l'approximation des états quasi stationnaires pour $R^{\cdot}$ et $RO_2^{\cdot}$.

$$\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = v_i + k_{III}[RO_2^{\cdot}][RH] - k_{II}[R^{\cdot}][O_2] - k_{IV}[R^{\cdot}]^2 - k_V[R^{\cdot}][RO_2^{\cdot}] = 0$$

$$\frac{d[RO_2^{\cdot}]}{dt} = k_{II}[R^{\cdot}][O_2] - k_{III}[RO_2^{\cdot}][RH] - k_V[R^{\cdot}][RO_2^{\cdot}] - k_{VI}[RO_2^{\cdot}]^2 = 0$$

$$v_i = k_{IV}[R^{\cdot}]^2 + 2k_V[R^{\cdot}][RO_2^{\cdot}] + k_{VI}[RO_2^{\cdot}]^2 \simeq k_{VI}[RO_2^{\cdot}]^2$$

$$v = \frac{d[ROOH]}{dt} = k_{III}[RH][RO_2^{\cdot}] = k_{III}[RH]\left(\frac{v_i}{k_{VI}}\right)^{1/2} = \frac{k_{III}}{\sqrt{k_{VI}}}[RH]\sqrt{v_i}$$

Si la décomposition de l'hydroperoxyde est d'ordre 1 (134)

$v_i = k_{VII} [ROOH]$ $[RH] \simeq$ constante car le taux de conversion est limité à 5 %.

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = \frac{k_{III}}{\sqrt{k_{VI}}} [RH] \sqrt{k_{VII} \cdot [ROOH]}$$

par intégration on aura $[ROOH]^{1/2} = k_1 t + [ROOH]_\circ^{1/2}$; $[ROOH]$ et $[ROOH]_\circ$ sont les concentrations en mole/l de l' α -hydroperoxy isobutyrate de t-butyle aux temps t et t = o

k_1 = Constante de vitesse observée (mole. l^{-1}. h^{-1})

t = temps (h)

Nous avons mesuré les pentes à l'origine k_1 (figure 25) et k_2 (figure 26), pour les courbes donnant $[ROOH]^{1/2}$ et $[ROOH]^1$ en fonction de t. (tableau 21).

Tableau 21

Cinétique de l'autoxydation de l'isobutyrate de t-butyle, à pression ambiante, avec entraînement de CO_2

Essais	I	II	III	IV	V
Diamètre du pore le plus gros du verre fritté (microns)	20 à 40	40 à 90	40 à 90	40 à 90	40 à 90
Pureté de l'ester (%)	98, 5	98, 5	94, 5	97, 0	99, 0
$(ROOH)_\circ^{1/2}$ $(mole.l^{-1})^{1/2}$	0	0, 059	0, 050	0, 220	0, 242
$(ROOH)_\circ$ $(mole.l^{-1})$	0	0, 0035	0, 0025	0, 0485	0, 0536
k_1 $(mole/l^{-1})^{1/2}$. h^{-1}	$3,4 . 10^{-2}$	$2,5 . 10^{-2}$	$2,2 . 10^{-2}$	—	—
k_2 $(mole/l^{-1})$. h^{-1}	$2,6 . 10^{-2}$	$2,2 . 10^{-2}$	$1,4 . 10^{-2}$	$2,0 . 10^{-2}$	$2,1 . 10^{-2}$

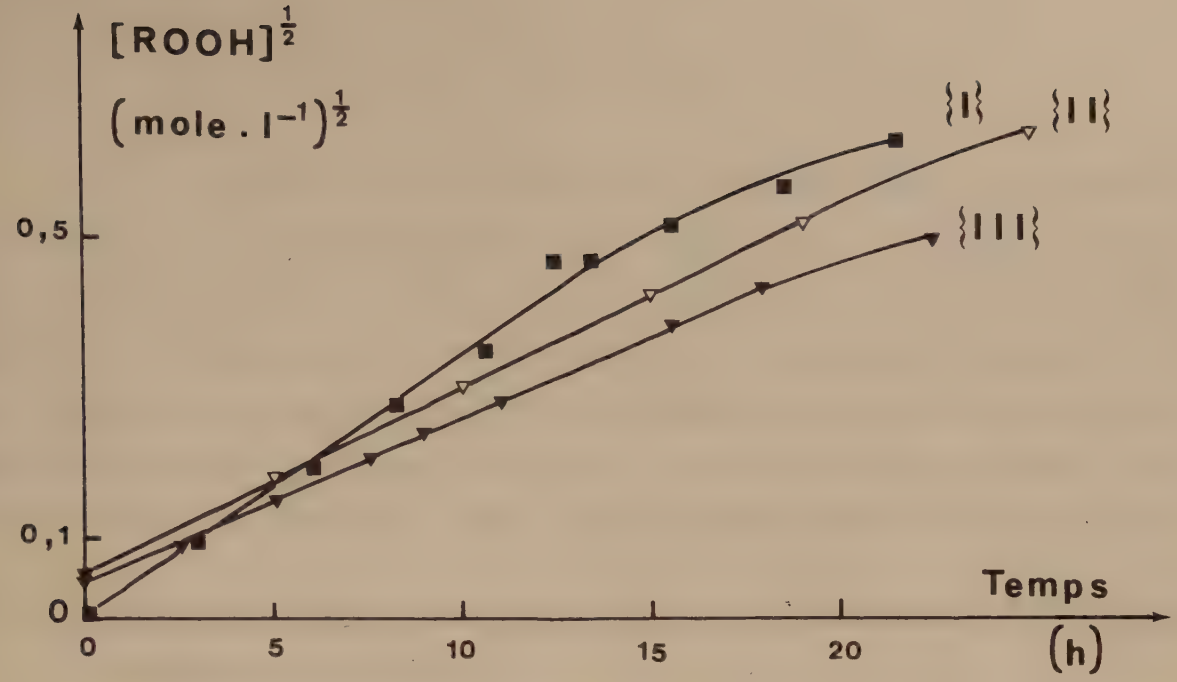
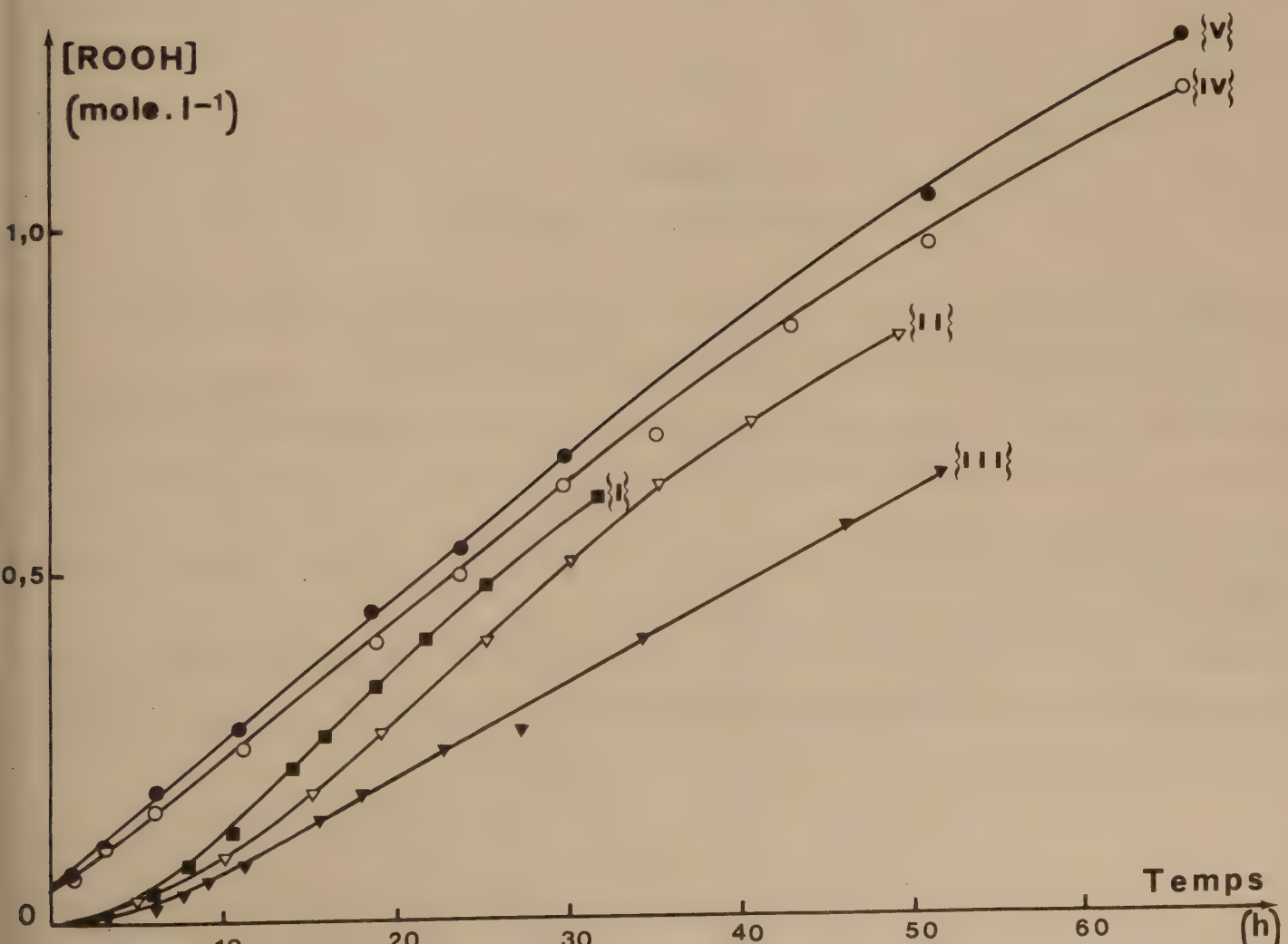


Fig. 25 :

Variation de $[ROOH]^{\frac{1}{2}}$ en fonction du temps (pente à l'origine k_1)

Fig. 26 :

Variation de [ROOH] en fonction du temps (pente à l'origine k_2)



La pureté de l'ester et un verre fritté plus fin permettent un taux d'avancement plus grand et une conversion plus grande. L'analyse de l'hydroperoxyde est faite par iodométrie (253, 254). Les autres produits ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse : modèle de l'appareil F et M 700, colonne 3 m de long , 1/4 de pouce de diamètre, phase fixe Firebrick, phase stationnaire Carbowax 20 M à 20 %, températures de la colonne : 120°, de l'injecteur et du détecteur : 200° , débit du gaz vecteur hydrogène 3,2 l/h.

2.2.3. Etudes spectrales comparatives de l'α-hydroperoxy, l'α-hydroxy et l'isobutyrate de t-butyle.

Les échantillons étudiés ont une pureté équivalente à 99% et vérifiés par la microanalyse (tableau 22).

Tableau 22

Résultats de la microanalyse

Echantillons	Calculé (%)		Trouvé (%)				E ou F (°C)
	C	H	C		H		
$(CH_3)_2CH\text{-}CO_2\,tBu$	66,62	11,18	67,38	67,16	11,11	10,81	E_{760}=128
$(CH_3)_2C(OH)\text{-}CO_2tBu$	59,97	10,07	60,38	60,24	10,24	10,03	E_5 = 32,5 E_{20} = 58,0
$(CH_3)_2C(OOH)CO_2tBu$	54,53	9,15	53,91	53,62	8,86	8,69	F=47,0 - 47,5

2.2.3.1. Résonance magnétique nucléaire.

(Jeol C 60 H - Solvant CCl_4 , référence T M S)

Le tableau 23 montre l'influence de l'oxygène sur le déplacement chimique des protons des groupes gem-diméthyle et t-butyle, et du proton isolé, quand on passe de l'ester à l' α -hydroxy puis à l' α -hydroperoxy. Les résultats vont dans le même sens que ceux donnés dans la littérature pour d'autres séries (255, 256).

Tableau 23

Spectres de R.M.N. (déplacements chimiques ppm)

Echantillons	$(CH_3)_2>C<$	$(CH_3)_3>C-$	H -
$(CH_3)_2$ CH - CO_2 tBu	1,10 (doublet)	1,45 (singulet)	2,27 (heptuplet)
$(CH_3)_2$ C (OH)-CO_2 tBu	1,36 (singulet)	1,48 (singulet)	3,46 (singulet)
$(CH_3)_2$C(OOH)-CO_2tBu	1,41 (singulet)	1,52 (singulet)	9,56 (singulet)

Les hydroperoxydes organiques ayant un caractère acide ($11,5 < pKa < 12,8$ mesurés dans l'eau à 20° pour 9 hydroperoxydes (112) donnent en général en R.M.N. pour les protons labiles, des déplacements chimiques et des intensités variant selon la concentration et la nature du solvant. Ces effets sont dûs à des liaisons H intermoléculaires (255, 256, 258, 259).

D'après G.A. WARD (260), il est possible de faire des dosages de peroxydes en mesurant le déplacement chimique des protons en α du -OOH.

2.2.3.2. Spectrométrie Infra-Rouge.

(Perkin - Elmer 337)

Le tableau 24 montre les valeurs des fréquences (cm^{-1}) et leurs attributions pour l' α -hydroperoxy, l' α -hydroxy et l'isobutyrate de t-butyle.

D'après P.A. GUIGUERE (254), la fréquence de vibration du groupe O-O dans l'eau oxygénée est à 877 cm^{-1}, dans les hydroperoxydes organiques entre 840 et 890 cm^{-1} (261 - 264).

Tableau 24

Spectres I.R. (fréquences (cm^{-1}) et attributions)

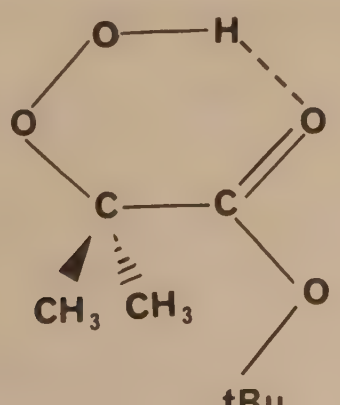
Liaisons	$(CH_3)_2CH-CO_2tBu$	$(CH_3)_2C(OH)-CO_2tBu$	$(CH_3)_2C(OOH)-CO_2tBu$
ν(O-H) lié		3500	3450
ν(C-H)	3010, 2990, 2950	3010, 3000, 2950	3010, 3000, 2950
ν(C=O)	1740	1730	1730
δ(C-H dans CH_3)	1480, 1470, 1380 1230, 1180	1480, 1460, 1380, 1290 1270, 1200	1480, 1460, 1370 1300, 1260, 1220
ν(C-O)	1160	1150	1150
ν(O-O)			870
δ(O-H)		910	

Les nombreuses études ont mis en évidence des variations de la fréquence de vibration du O-H entre ROH et ROOH (261 - 267).

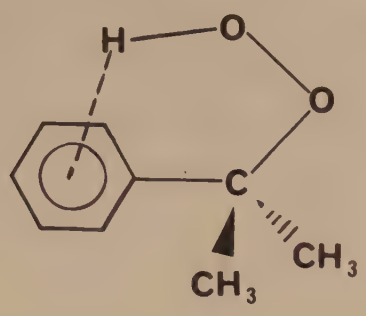
Selon R.F. GODDU (268), les associations par liaison H sont plus fortes dans les hydroperoxydes que dans les alcools correspondants.

Nous avons trouvé le phénomène de chélation interne en faisant les spectres I.R. de l'hydroperoxyde pur et en solution dans le benzène et le tétrachlorure de carbone à différentes concentrations, on n'observe pas la bande ν_{O-H} libre.

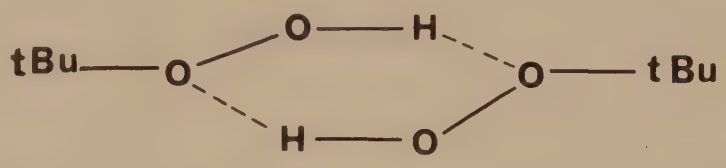
Le fait également que le proton hydroperoxydique ait un déplacement chimique à 9,5 ppm en R.M.N., tend à justifier l'association intramoléculaire, qui a d'ailleurs été vérifiée par la suite (134).



Il existe d'autres exemples de formation de liaison H intramoléculaire, l'hydroperoxyde de cumène par exemple, grâce aux électrons π du noyau aromatique (112, 269 - 272).



Dans le cas de l'hydroperoxyde de t-butyle on observe la formation de dimères par chélation intermoléculaire (112).



$$2\ tBuOOH \underset{}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} (tBuOOH)_2$$

K = 1,9 à 30°

$\Delta H = -6\ Kcal.mole^{-1}$

Il peut se former aussi des complexes entre l'hydroperoxyde et le solvant, ce dernier jouant le rôle d'une base (273).

2.2.3.3. Spectrométrie de masse.

(AEI, MS 9 - E_i = 70 eV)

Nous n'avons tenu compte que des pics les plus importants dépassant 15 % du pic principal (tableau 25).

Les résultats de la spectrométrie de masse confirment les produits de décomposition de l'hydroperoxyde (gaz carbonique, acétone, t-butanol).

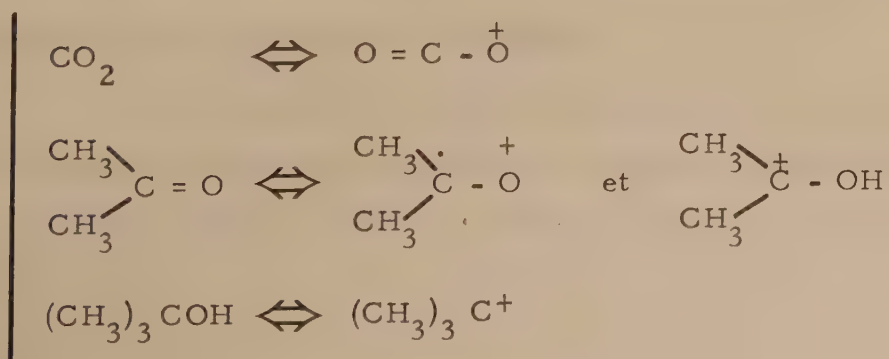


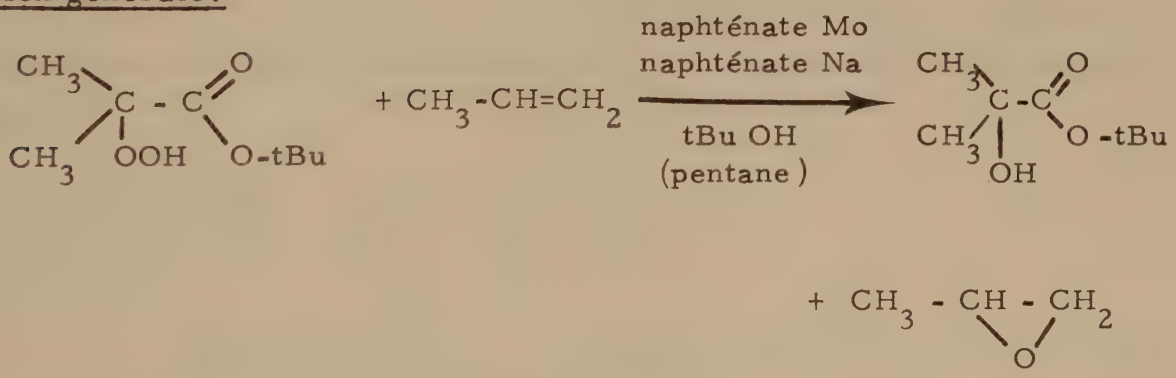
Tableau 25

Spectres de masse (m/e et %)

Fragments	$(CH_3)_2CH-CO_2tBu$		$(CH_3)_2C(OH)-CO_2tBu$		$(CH_3)_2C(OOH)-CO_2tBu$	
	m/e	(%)	(m/e)	(%)	(m/e)	(%)
$CH_2=\overset{+}{C}-CH_3$	41	21	41	22	41	23
$CH_3-\overset{+}{C}=O$	43	34			43	42
$O=\dot{C}-\overset{+}{O}$					44	37
$(CH_3)_3C^+$	57 (pic de base)		57	72	57	74
$(CH_3)_2\dot{C}-\overset{+}{O}$					58	19
$(CH_3)_2\overset{+}{C}-OH$			59 (pic de base)		59 (pic de base)	
$(CH_3)_2CH-\overset{+}{C}=O$	71	36				

2 - 3 EPOXYDATION DU PROPYLENE PAR L' α-HYDROPEROXY ISOBUTYRATE DE tBUTYLE

Réaction générale.



Le choix de l'oléfine s'est porté sur le propylène.

2.3.1. Préparation des catalyseurs et réactifs.

Le naphténate de molybdène a été préparé selon le mode opératoire décrit par les brevets HALCON (274). Le mélange visqueux noir obtenu est filtré. Le dosage indique 0,68 % en poids ($7,08.10^{-5}$ atome.g) de molybdène pour 1 g.

Le naphténate de sodium a été préparé en ajoutant la quantité stœchiométrique de soude aux acides naphténiques, puis en évaporant l'eau formée. Il contient $3,56 \cdot 10^{-3}$ atome.g de sodium pour 1 g.

L' α -hydroperoxy isobutyrate de t-butyle a été préparé et purifié selon la méthode décrite précédemment.

Le propylène utilisé a une pureté supérieure à 99 %.

Le t-butanol est redistillé (E = 82° C) puis conservé sur $Mg\,SO_4$ anhydre.

2.3.2. Mode opératoire.

(figure 27)

Dans un autoclave Ingénieur Bureau à double enveloppe, de 3 l. muni d'un agitateur, d'une gaine thermométrique, d'un plongeant, d'un manomètre et d'une soupape de sécurité, on introduit les catalyseurs, solvant, hydroperoxyde (les quantités seront indiqués dans le tableau 26). Le propylène est ajouté par une bouteille en acier inoxydable, pesée avant et après l'introduction du propylène. Une vanne située dans le fond du réacteur permet les prises d'échantillon sous pression. Par un système de tubes, de vannes, de raccords on remplit une capacité qui, déconectée du réacteur, contient un échantillon correspondant parfaitement au mélange réactionnel, à chaque instant, représentant environ 10 ml.

En fin de réaction, le réacteur est refroidi, puis dégazé avec récupération des produits condensables à -80° C. Le mélange réactionnel est distillé :

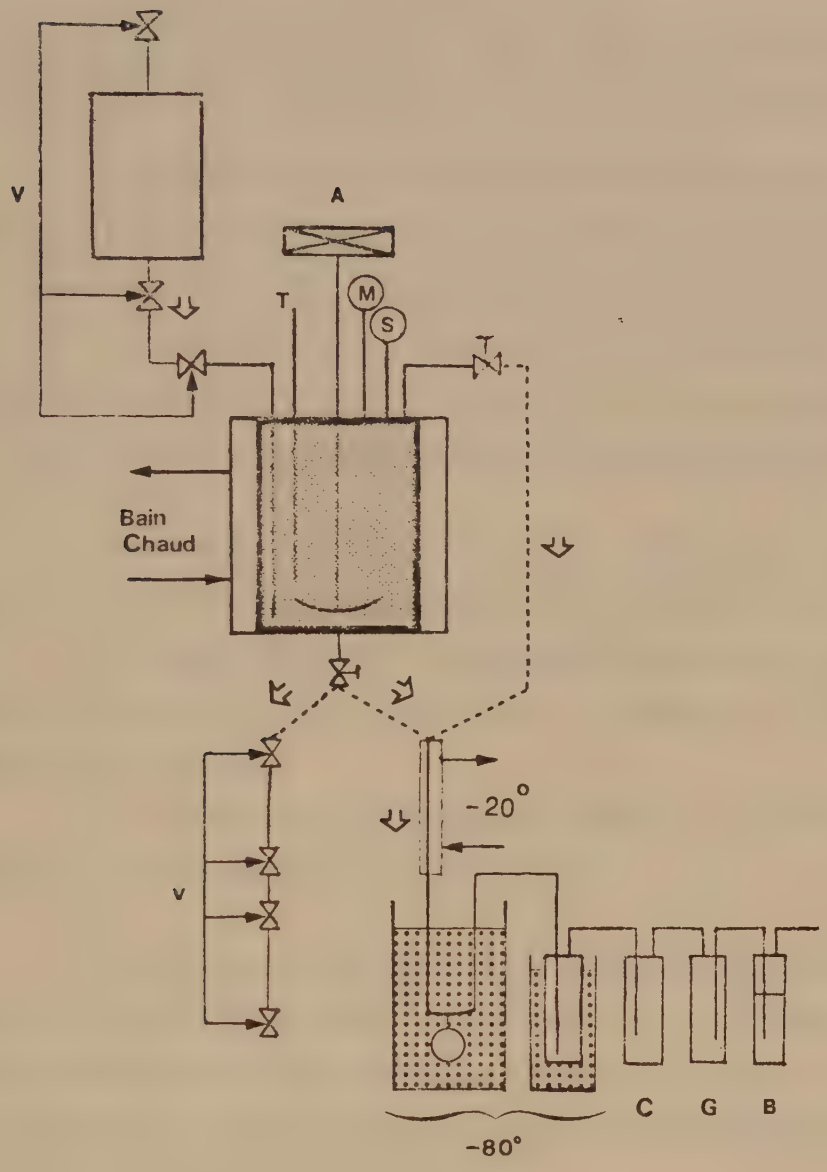
1ère fraction	E_{760}	jusqu'à 82° C
2ème fraction	E_{20}	jusqu'à 58° C

Pour les essais 1 à 4, nous avons utilisé un autoclave Prolabo de 0,75 l. Le reste de la description est inchangé.

2.3.3. Méthodes d'analyse.

L'hydroperoxyde a été dosé par iodométrie en milieu acétique et isopropanolique, en utilisant Na I, sous atmosphère de CO_2 (185, 253). Une variante de ce dosage est utilisée pour le dosage de l'eau oxygénée libre ou en combinaison avec le molybdène, en solution aqueuse avec H_2SO_4 et KI (275).

Fig. 27 :



Epoxydation du propylène par

l'α-hydroperoxy isobutyrate de t-butyle

A = Agitateur
C = Piège à $CaCl_2$
G = Fiole de Garde
B = Bulleur
M = Manomètre
S = Soupape de Sécurité
T = Thermomètre
V = Vannes

L'échantillon est récupéré par détente dans un système de distillation où l'on maintient une température de -30° environ (E_{760} du propylène = - 47° C), le tube de prise d'échantillons est rincé à l'acétone (redistillé) qui est rajouté à l'échantillon. Il est souhaitable de faire la distillation afin d'éliminer le propylène non réagi et les catalyseurs.

Le pentane peut servir comme étalon interne en chromatographie en phase gazeuse et comme solvant d'entrainement de l'époxyde lors de la distillation.

L'analyse des deux fractions distillées est faite par chromatographie en phase gazeuse, sur un appareil F et M 700, avec une colonne de 3 m de long, 1/4 de pouce de diamètre, phase fixe Firebrick A W 60 -70 mesh, phase stationnaire Carbowax 20 M à 20 %, température de la colonne : 80 et 150° C, et températures de l'injecteur et du détecteur : 200° C et un débit de gaz vecteur 5,1 l/h. On tient compte des coefficients de réponse (276) que l'on a vérifiés par ailleurs.

L'oxyde de propylène obtenu par distillation (E_{760} = 35° C) (identique à (257) possède les spectres IR (261) et R.M.N. (149) caractéristiques).

On trouve également le dosage d'époxyde par l'acide bromhydrique en milieu acétique (22). Dans notre cas, la présence de l'hydroperoxyde pourrait provoquer des erreurs.

L' α-hydroxy isobutyrate de t-butyle est purifié par deux distillations successives (E_{20} = 58° C, E_5 = 32,5° C).

Pour le dosage du molybdène, nous avons adopté la méthode décrite (230, 135) où Mo^6 est réduit en Mo^5 par $Sn\,Cl_2$ et donne, en présence de Fe^{2+} et de KSCN une coloration rouge orangé du complexe $Mo\,Fe\,O\,(SCN)_5$; l'absorption maximale à 470 nm de l'extrait par l'alcool isoamylique est mesurée (il est nécessaire de travailler sous azote).

2.3.4. Résultats expérimentaux (tableau 26)

Nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur la cinétique et sur le rendement en époxyde et α-hydroxy ester.

Nous avons utilisé le minimum de t-butanol et un très gros excès d'oléfine pour accelérer les vitesses.

Nous avons vérifié que la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde correspondait sensiblement à la vitesse de formation de l'époxyde (figure 28).

Essais	C_3^- mole	ROOH mole	C_3^-/ ROOH (***)	Solvant (g)		Catalyseur 10^{-5} mole		Mo/ ROOH 10^{-3} (***)	Na/Mo (***)	Temps (H)	Temp. (°C)	Rdt % (****)
				+ OH	C_5	Mo	Na					
I	4,6	0,202	21	50	0	53,1	108,6	2,63	2,04	3	105	69
II	3,6	0,202	17	50	0	53,9	52,7	2,67	0,978	3	105	75
III	5,0	0,202	24	50	0	53,1	26,6	2,63	0,501	3	105	78
IV	2,8	0,202	13	50	0	53,1	13,0	2,63	0,245	3	105	76
VI (*) ...	2,4	0,058	41	15	7,5	15,9	0	2,75	0	3	105	65 ± 5
VII (*) ...	1,9	0,192	10	50	25	54,4	25,5	2,83	0,468	6	105	84
VIII	6,2	0,193	32	50	25	53,1	26,7	2,76	0,502	5	75	65
IX (**) ..	5,8	0,212	27	50	25	53,2	26,5	2,51	0,498	65	22-24	30
X	0	0,071	0	50	30	17,8	8,9	2,51	0,501	44	21	0
XI.....	5,4	0,033	61	25	13	9,8	4,9	3,0	0,50	3	105	70 ± 5
XII	6,0	0,102	58	50	25	26,6	13,7	2,60	0,516	8	58	64
XIII	5,5	0,086	64	50	25	27,4	14,0	3,19	0,510	25	21-23	29
XIV	6,1	0,101	60	50	25	27,3	14,0	2,69	0,514	25	21-23	23
XV	4,8	0,089	54	50	25	0	0	0	0	33	21-23	0
XVI	7,8	0,089	87	50	25	27,3	14,1	3,06	0,515	52	21-23	55
XVII	8,6	0,090	104	50	25	27,3	14,4	3,03	0,523	15	30	non calculé
XVIII ...	9,1	0,092	100	50	25	27,3	14,0	2,97	0,514	27	32,5	46
XIX	9,0	0,091	102	50	25	4,16	2,03	0,458	0,488	26	32,5	38
XX	9,1	0,085	106	50	25	136,6	0,689	16,1	0,505	26	32,5	60

(*) Majorité de C_3^- en phase gaz.
(**) Pas d'agitation.
(***) Tous les rapports indiqués sont des rapports molaires.
(****) Le rendement donné est, sauf indication contraire, le rendement en époxypropane par rapport à l'hydroperoxyde introduit.
Remarque. — L'essai VII a duré 6 h mais d'après l'étude cinétique, l'évolution de la réaction, au bout de 3 h, n'est pas significative.

Abréviations utilisées dans le tableau

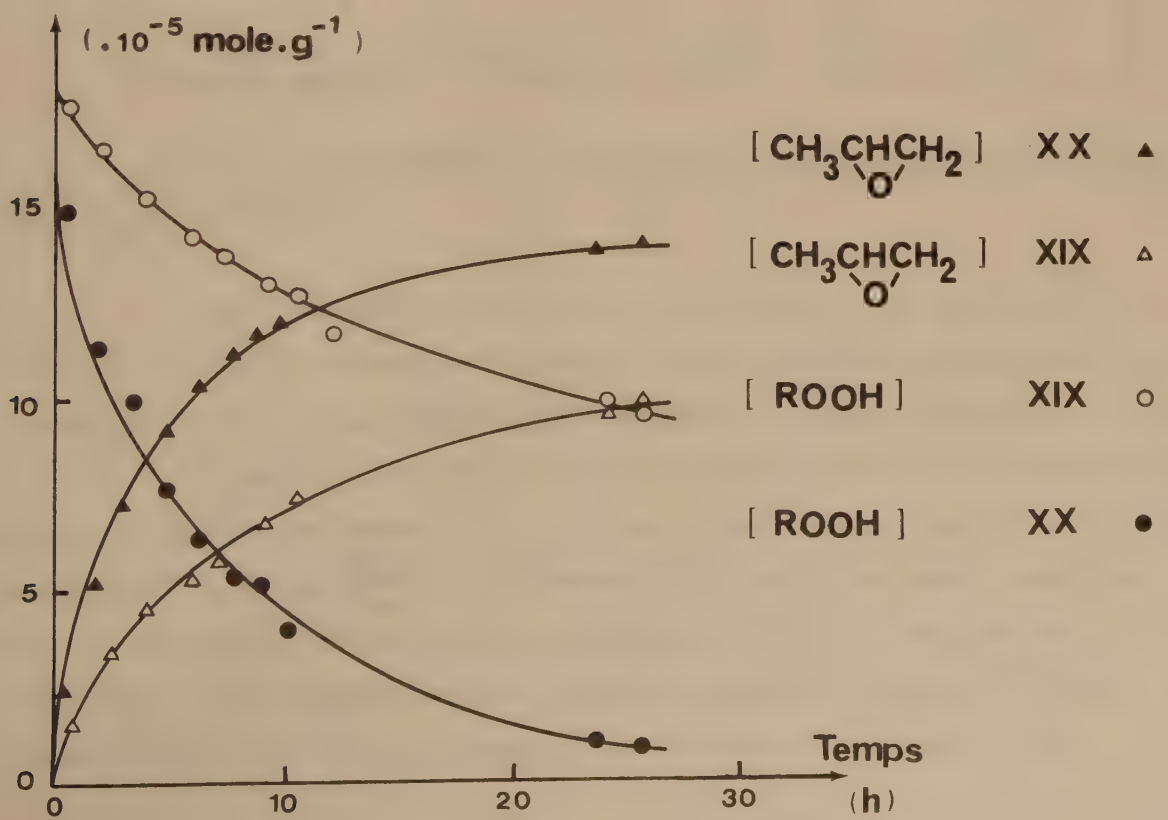
C_3^- : propylène.
ROOH : α-hydroperoxy isobutyrate de *t*-butyle.
+ OH : *t*-butanol.
C_5 : pentane.

Tableau 26

Résultats de l'époxydation du propylène par l' α-hydroperoxy isobutyrate de t-butyle.

Fig. 28 :

Variation de $\left[ROOH \right]$ et de $\left[CH_3 - \underset{O}{CH} - CH_2 \right]$ en fonction du temps.



2.3.4.1. Influence du catalyseur.

En augmentant les quantités initiales de naphténate de molybdène, on augmente également les vitesses d'époxydation, ainsi que le rendement en époxyde (tableau 27).

Avec les essais réalisés k varie selon $\left[Mo\right]_o^{1/2}$ mais on peut également trouver que k varie linéairement avec $\left[Mo\right]_o$ à partir de

$$\frac{\left[Mo\right]_o}{\left[ROOH\right]_o} = 1.\ 10^{-3} \quad \text{(erreur sur } k \leq 5\ \%\text{)}$$

Tableau 27

Influence du molybdène sur la constante de vitesse k et le rendement en époxyde.

Essais	k (h^{-1})	$\frac{\left[Mo\right]}{\left[ROOH\right]}$ ($\times 10^{-3}$)	Rendement en époxyde(%)
20	0,143	16,1	60
17	0,0781	3,03	non calculé
18	0,0745	2,97	46
19	0,0350	0,46	38

k est la constante de vitesse observée de la décomposition de l'hydroperoxyde d'ordre 1.

Dans les mêmes conditions et en absence de molybdène, la décomposition de l'hydroperoxyde est nulle, alors qu'en présence de molybdène et en absence d'oléfine, une faible décomposition est enregistrée (~ 10 %).

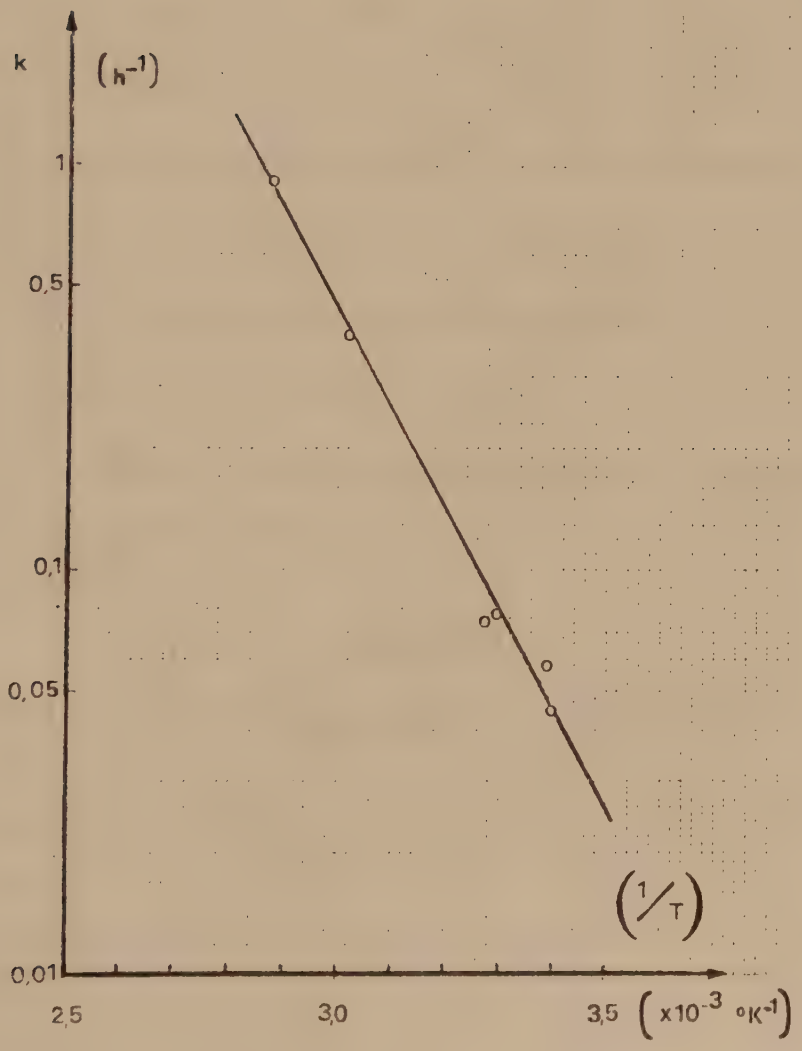
D'après J. KOLLAR (53), l'introduction d'un sel alcalin d'acide, naphténate de sodium par exemple (ou tout autre substance à caractère basique) avec un rapport molaire $\frac{Na}{Mo} = 0,5$ conduit à de meilleurs rendements en époxyde, l'hydroperoxyde se réduit davantage en alcool correspondant au lieu de se dégrader, enfin l'alcool formé comme co-produit de la réaction se déshydrate moins vite. Nous constatons cet effet pour les essais 1 à 4.

2.3.4.2. Influence de la température.

Une augmentation de la température favorise l'amélioration du rendement en époxyde (tableau 28, figure 29).

Il faut également tenir compte de l'influence de la température dans la récupération de l' α -hydroxy isobutyrate de t-butyle : éviter de dépasser 100° pour la première distillation, sinon il donnerait l'acide α -hydroxy isobutyrique, identifié par son F : 77-79° C et par son spectre I.R. (277).

Fig. 29 :



Variation de log k en fonction de 1/T

Tableau 28

Influence de la température sur la constante de vitesse k

Essais	k (h^{-1})	T (°C)	1/T ($\times 10^{-3}$. $°K^{-1}$)
7	1,55	105	2,65
8	0,90	75	2,88
12	0,38	58	3,02
14	0,045	22	3,39
16	0,058	22	3,39
17	0,078	30	3,30
18	0,075	33	3,27

$\Delta H = 10,9$ kcal.mole^{-1} $\Delta S = -39$ ue

(dans le domaine de température étudié)

$E_a = 11,7 \pm 0,5$ kcal.mole^{-1}

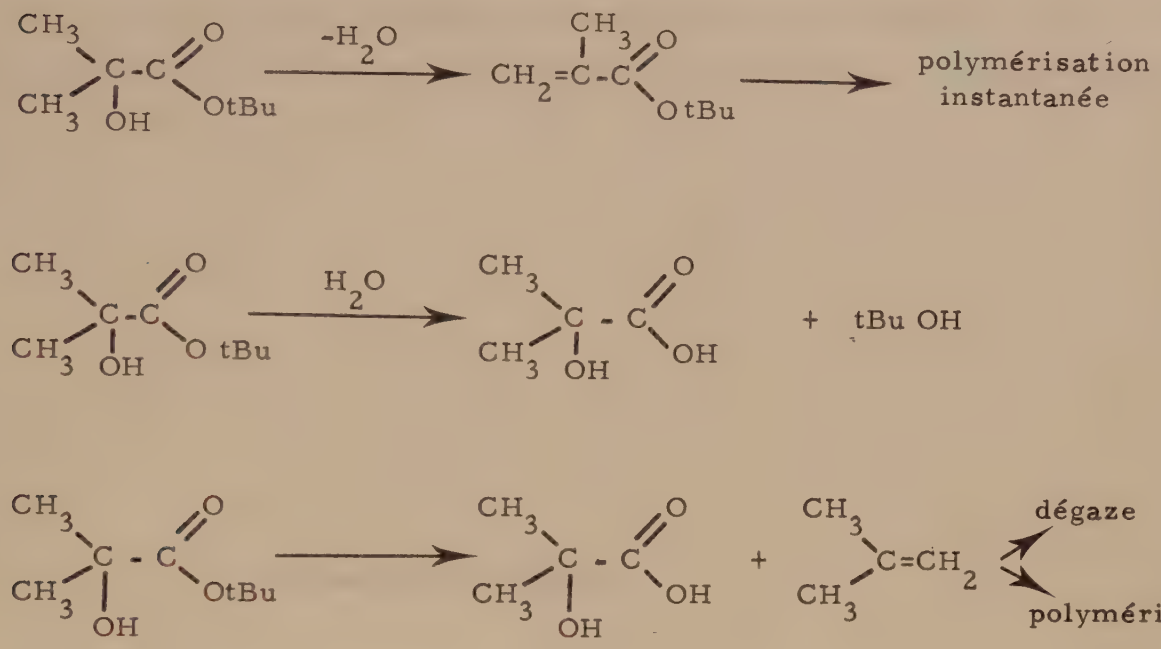
Le tableau 29 montre l'influence de la température du bain lors de la distillation des produits de la réaction, sur le rendement en α-hydroxy isobutyrate de t-butyle récupéré.

Tableau 29

Influence de la température dans la récupération de l' α-hydroxy isobutyrate de t-butyle.

Essais	Tmax du bain (°C)	acide α-OH isobutyrique (g)	Rend^{t}- en α-OH isobutyrate de tBu (%)	Rendement en époxyde (%)
1	120-125	10	traces	69
2	100	1,5	6 %	75
3	120-125	8,5	traces	78
4	120-125	8,5	traces	76
18	90	0	76	46
19	90	0	53	38
20	90	0	75	60

Ces réactions de dégradation ou d'hydrolyse de l' α -hydroxy isobutyrate de t-butyle produisent également une quantité importante de polymères non identifiables, favorisées par la présence de catalyseurs, à T > 100°.



A température < 100° , l' α-hydroxy ester correspondant à l'époxyde est récupéré, ainsi qu'une partie de l'hydroperoxyde non réagi qui se décompose préférentiellement en α -hydroxy ester.

Le pentane n'est pas indispensable pour envisager l'époxydation sur le plan industriel.

2 - 4 CONCLUSION

En conclusion de cette partie, les trois étapes étudiées successivement, en vue de la préparation de précurseurs de méthacrylates montrent que si la formation d'isobutyrate de t-butyle donne des rendements élevés, il serait par contre souhaitable d'améliorer l'étape de l'oxydation par utilisation de catalyseurs, ou de réacteurs en cascade. L'époxydation ne semble pas présenter de difficultés majeures.

Ce nouveau procédé, protégé par l'ANVAR (232), envisage la production de méthacrylateset accessoirement d'un époxyde. Une analyse économique effectuée par les soins de Monsieur L. BARBOUTEAU (*) , pour une capacité de fabrication de 20.000 t/an, amortissable sur 7 ans permet d'évaluer le prix de

---

(*) effectuée en Novembre 1971, nous tenons à remercier Monsieur L. BARBOUTEAU (Elf).

revient du méthacrylate de t-butyle à 1000 - 2200 F/tonne.

20 % du prix de revient sont relatifs aux consommations des matières premières, 75 % à l'investissement (frais d'entretien et de personnel).

conclusion

L'époxydation des oléfines par les hydroperoxydes catalysée par les dérivés du molybdène avait fait l'objet de nombreuses publications, contradictoires quelques fois, sur le mécanisme de la réaction.

D'après une étude cinétique, spectrale et de gravimétrie, d'une réaction type (époxydation du cyclohexène, par l'hydroperoxyde de t-butyle, catalysée par l'acétylacétonate de molybdyle, en solution dans le t-butanol), nous proposons un mécanisme rendant compte de toutes nos observations et concordant avec celles déjà publiées.

Une période d'activation du catalyseur a lieu où le molybdène décompose l'hydroperoxyde rapidement selon un mécanisme de transfert monoélectronique.

$$Mo^{6} + ROOH \longrightarrow Mo^{5} + RO_2^{\cdot} + H^{+}$$

$$Mo^{5} + ROOH \longrightarrow Mo^{6} + RO^{\cdot} + OH^{-}$$

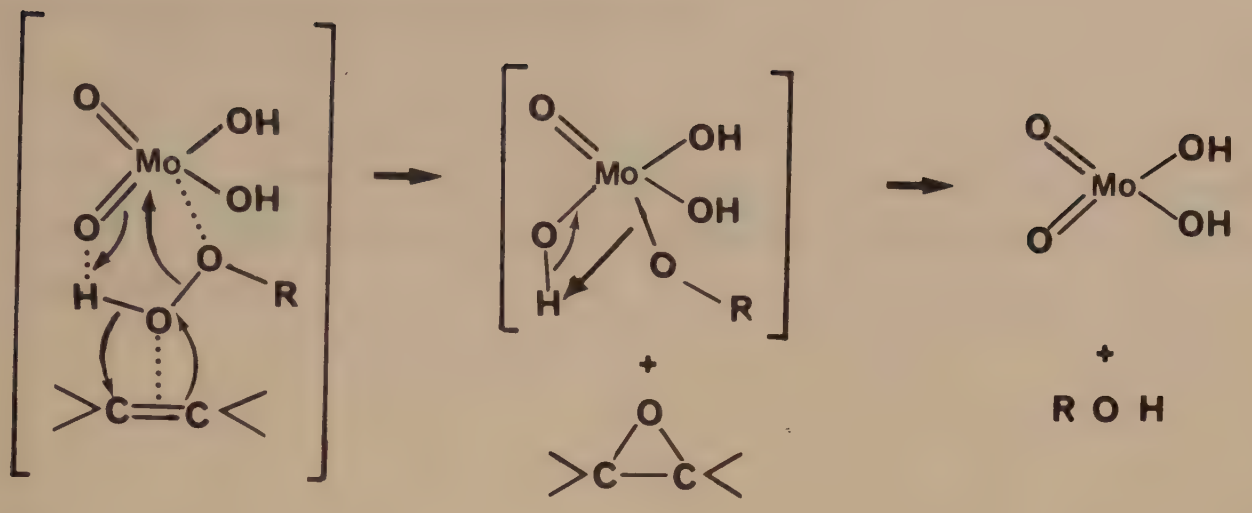
En fait, on obtient l'acide molybdique qui sera le véritable catalyseur.

Il se complexe avec l'hydroperoxyde d'abord, puis avec l'oléfine pour donner les produits de la réaction : époxyde et alcool.

$$H_2\,Mo\,O_4 + ROOH \rightleftharpoons \left[H_2\,Mo\,O_4 \ldots\ ROOH\right]$$

$$\left[H_2\,Mo\,O_4 \ldots\ ROOH\right] + \rangle C{=}C\langle \longrightarrow H_2\,Mo\,O_4 + ROH + \rangle C\underset{\backslash O /}{-}C\langle$$

La combinaison trimoléculaire est expliquée par une entropie élevée.



L'époxydation est nucléophile et concertée. Les inhibiteurs de radicaux libres sont pratiquement sans effet sur le déroulement de la réaction.

Par contre, on peut expliquer la formation de catalyseur non actif (pour l'époxydation) par des réactions secondaires :

- l'acide permolybdique (en absence de solvant alcoolique principalement)
- le bleu de molybdène
- les molybdates de diols (en fin de réaction).

L'étude que nous avons faite sur l'étape d'initiation et de formation de l'acide molybdique pourrait paraître démesurée par rapport à l'étape d'époxydation elle-même, cependant, la R.P.E. nous a permi d'entrevoir des possibilités sur l'étude plus générale de l'interaction hydroperoxyde - dérivés des métaux de transition.

Une application a été proposée : valorisation de l'isobutyraldéhyde en précurseur de méthacrylate.

Cette étude permet d'envisager la production d'hydroxy isobutyrate et conjointement l'époxyde, selon une méthode nouvelle et présentant deux avantages essentiels : prix de revient compétitif et risques amoindris de déchets industriels rejetés.

Nous espérons ainsi satisfaire le besoin des industriels mais également celui des hommes, tout en combattant le fléau des temps modernes : la pollution.

bibliographie

(1) The Dow Chemical Cº ,
Brevet US (1938) 2.130.226.

(2) U.S. ETHIS, L.N. GROLOV,
J. appl. Chem., (U.R.S.S.), (Eng. Trans. 1959) (1952), 891.

(3) P. FERRERO, L.R. FLAMME, M. FOUREY ,
Ind. Chim. Belge, (1954), 19, 113.

(4) Olin Mathieson Chemical Corp., Brevet U.S. (1956), 2.769.845.

(5) A. MAY, K.H. FRANKE ,
Chem. Tech., (Berlin) (1960), 12, 59.

(6) A.C. FYVIE,
Chem. Ind. (1964), 384.

(7) Celanese Corporation of America,
Brevet U.S. (1952), 2.622.060.

(8) The Dow Chemical Cº ,
Brevet U.S. (1959), 2.868.806.

(9) The Dow Chemical Cº,
Brevet U.S. (1960), 2.949.413.

(10) Olin Mathieson Chemical Corp.,
Brevet U.S. (1961), 2.993.059.

(11) Monsanto Chemical Cº ,
Brevet U.S. (1965), 3.210.380.

(12) The Linde Air Products Cº,
Brevet U.S. (1950), 2.530.509.

(13) Celanese Corporation of America,
Brevet U.S. (1954), 2.689.253.

(14) Union Carbide Corp.,
Brevet U.S. (1964), 3.132.156.

(15) Farbenfabriken Bayer A.G.,
Brevet anglais (1964), 960.332.

(16) F. LANOS, G.M. CLEMENT, F. POULIGUEN,
Chim. Ind.,(1964), 91, 47.

(17) W.F. BRILL, B.J. BARONE,
J. Org. Chem. (1964), 29, 140.

(18) E.R. WHITE, H.G. DAVIS, E.S. HAMMACK,
J. amer. chem. Soc., (1965), 87, [6], 1175.

(19) Escambia chemical Corp.,
Brevet U.S. (1957), 2.780.635.

(20) Escambia chemical Corp.,
Brevet U.S. (1957), 2.784.202.

(21) HARUO SHINGU,
Brevet U.S. (1961), 2.985.668.

(22) A.J. DURBETAKI,
Anal. Chem., (1956), 28, 2000.

(23) GARAKHOVATSKII, ROBINAK,
Ukrain. Khim. Zh., (1958), 24, 63.

(24) KANO, Muroran Kogyo Daigaku Kenkyu Hokoku (Japon),
(1968), 6,[2], 555 ; cf. CA (1969), 70,[11], 46.593 u.

(25) Ugine, Brevet français (1961), 1.252.694.

(26) Scientific Design, Brevet U.S. (1966), 3.251.862.

(27) B.A.S.F., Brevet allemand (1969), 1.293.142.

(28) G.B. PAYNE, P.H. WILLIAMS,
J. Org. Chem., (1959), 24, 54.

(29) Z. RACISZEWSKI,
J. amer. chem. Soc., (1960), 82, 1267.

(30) Naphtachimie, Brevet français (1966), 1.506.459.

(31) V.N. SAPOUNOV, N.N. LEBEDEV,
Zh. Org. Khim, (1966), 2, 273.

(32) F. MASHIO, S. KATO,
Memoirs of Faculty of Indust. Arts (Kyoto Tech. University)
(Sci. Technol.), (1967), 16, 79 ; cf. CA (1968), 69,[18], 68.762 R.

(33) J. ROUCHAUD, M. DE PAW,
Bull.Soc. chim. Belges, (1968), 77, 529.

(34) J. ROUCHAUD et coll.,
Bull. Soc. chim., (1969), 75, 78, 85 ; (1970), 2905, 2907, 2909,
2912, 2914.

(35) T. TAKAGI, M. KOBAYASHI,
Kogyo Kagaku Zasshi, (1967), 70, [8], 1446 ; cf. CA (1968), 68,
[18], 78.939 M.

(36) N. PRILESCHAJEW,
Ber., (1909), 42, 4811.

(37) Union Carbide Corp., Brevet anglais (1955), 735.974.

(38) B.M. LYNCH, K.H. PAUSACKER,
J. chem. Soc., (1955) 1525.

(39) Food Machinery and chemical Corp., Brevet anglais (1961), 877.632.

(40) Union Carbide Corp., Brevet anglais (1961) 858.793.

(41) British Celanese Ltd., Brevet anglais (1962), 900.836.

(42) FETTE SEIFEN,
Anstrichm (1967), 69, [10], 749 ; cf CA (1968), 68, [4], 31.331 S.

(43) D. SWERN,
J. amer. chem. Soc., (1947), 69, 1692.

(44) P.I. VALOV, E.A. BLIOUMBERG, T.V. FILIPPOVA, Kinetica i Kataliz, (1967), VIII, [4], 760 ; cf CA (1968), 68 [20], 95.088 a.

(45) P.D. BARTLETT, Record Chem. Progress, (1950), 11, 51.

(46) I.C.I., Brevet anglais (1962), 963,430.

(47) Montecatini Edison S.p.a., Brevet français (1971), 2.096.178.

(48) W.F. BRILL, N. INDICTOR, J. org. chem., (1964), 29, 710.

(49) E.G.E. HAWKINS, J. chem. Soc., (1950), 2169.

(50) REX E. LIDOV, Halcon Int. Inc., Brevet belge (1963), 638.162, déposé aux U.S.A. le 15 Octobre 1962, sous le numéro n° 230.480.

(51) JOHN KOLLAR, Halcon, Int. Inc., Brevet Belge (1964), 641.452, déposé aux U.S.A. le 31 Décembre 1962 sous le numéro n° 251.053.

(52) K. ALLISON, M. BARINGTON SAPARKE, B.P. C° Lim., Brevet belge (1963) 640.202, déposé en Grande-Bretagne le 20 Novembre 1962.

(53) a) R. LANDEAU, D. BROWN, J.L. RUSSELL et J. KOLLAR Congrès mondial du Pétrole à Mexico (2 - 8 Avril 1967). Communication 18/(8) ; Proc. (1967), 5, 67 (publié en 1968).

b) Halcon Int. Inc., Brevets U.S. (1967 à 1968), 3.350.422 ; 3.351.635 ; 3.463.604 ; 3.538.124.

c) Halcon Int. Inc., Brevets Hollandais (1964 à 1966), 6.402.137 ; 6.500.118 ; 6.505.552 ; 6.507.189 ; 6.510.118 ; 6.513.969 ; 6.601.526 ; 6.602.321 .

d) Halcon Int. Inc. ; Brevets français (1965 à 1968), 1.328.871 ; 1.328.871 add. 82.232 ; 1.397.212 ; 1.397.212 add. 87.941 ; 1.410.980 ; 1.421.285 ; 1.458.226 ; 1.459.795 ; 1.459.797 ; 1.460.574 ; 1.459.880 ; 1.460.150 ; 1.460.520 ; 1.460.573; 1.460.575 ; 1.462.198 ; 1.462.490 ; 1.462.492 ; 1.470.479 ; 1.541.886 ; 1.548.198 ; 1.548.367.

e) Halcon Int. Inc., Brevets belges (1964 à 1968), 641.452 ; 644.090 ; 663.452 ; 663.859 ; 665.082 ; 665.764 ; 671.382 ; 672.438 ; 674.076 ; 674.403 ; 680.302 ; 680.303 ; 688.397 ; 690.358 ; 690.359 ; 690.420 ; 690.428 ; 692.474 ; 692.594.

f) Halcon Int. Inc., Brevet anglais (1969) 1.143.333.

g) Atlantic Refining C°, Brevet français (1966), 1.464.239.

h) Atlantic Richfield , Brevet anglais (1968), 1.136.923.

(54) Halcon, Brevet U.S. (1969), 3.439.001.

(55) Halcon, Brevet français (1967) 1.470.479.

(56) Halcon, Brevet anglais (1968) 1.122.731.

(57) Halcon, Brevet anglais (1968) 1.122.732.

(58) Atlantic Richfield C°, Brevet U.S. 3.442.954.

(59) N.M. EMMANUEL,
Angew. Chem. Int. (Ed. Engl.) (1969), 8, [2], 97.

(60) Atlantic Richfield C°,
Brevet anglais (1968), 1.125.253.

(61) Halcon, Brevet français (1965), 1.539.885.
Brevet allemand (1965) 1.805.002
Brevets U.S. (1969) 3.427.229 et 3.449.217.

(62) A.A. BALEPIN, A.A. BOBOLEV, J.A. BUSLAEV, V.I. CHAGIN, N.M. EMMANUEL, A.I. SERGEEV,
Institut de Chimie Physique, Acad. Sciences U.R.S.S.
Brevet français (1972), 2.150.701.

(63) Halcon, Brevet U.S. (1969), 3.449.219.

(64) Halcon, Brevet U.S. (1967), 3.350.422.

(65) Halcon, Brevets U.S. (1967) 3.360.584 et 3.360.585.

(66) Halcon, Brevet français (1966), 1.460.583.

(67) Halcon, Brevet U.S. (1969) 3.463.604.

(68) Atlantic Richfield C°, Brevet U.S. (1969), 3.453.068.

(69) Atlantic Richfield C°, Brevet anglais (1968), 1.119.476.

(70) I.F.P., Brevets français (1965), 1.505.332 et 1.505.337.

(71) Atlantic Richfield C°, Brevet français (1971), 2.131.270.

(72) I.F.P., Brevet français (1967) 1.549.184.

(73) Chemische Werke HÜLS AG., Brevet allemand (1968), 1.280.234.

(74) Atlantic Richfield C°, Brevet U.S. (1970), 3.538.124.

(75) M. POITE, Naphtachimie, Brevet français (1967) 1.550.166.

(76) SHELL, Brevets français (1970) 2.042.771 ; 2.042.772 ; 2.042.773 ; 2.042.774 ; 2.042.775.

(77) Chemische Werke HÜLS Akt., Brevet Belge (1967), 684.811.

(78) A. BLANC, Thèse, Marseille, 1973.

(79) M.N. SHENG, J.G. ZAJACEK,
Advan. chem. ser., (1968), 76, 418.

(80) E.S. GOULD, R.R. HIATT, K.C.IRWIN,
J. amer. chem. Soc., (1968), 90, [17], 4573.

(81) G.R. HOWE, R.R. HIATT,
J. Org. Chem., (1971), 36, [17], 2493.

(82) R.A. SHELDON,
Rec. Trav. chim. Pays-Bas, (1973), 92, 253.

(83) W. DITTMANN,
Die Angewandte Makromolekulare chemie, (1968), 42 , [4/5], 255.

(84) V. KARNOJITZKI
" Les peroxydes organiques ", Paris (1958),
HERMANN, (Les actualités scientifiques).

(85) E.G. ROCHOW,
"Inorganic Syntheses", VI, New-York, (1960), Mac Gaw-Hill, p.147.

(86) M.M. JONES,
J. amer. chem. Soc., (1959), 81, 3188.

(87) H. MIMOUN, I. SEREE DE ROCH, L. SAJUS,
Bull. Soc. chim., (1969), 1481.

(88) R.G. BEILES, E.M. BEILES,
Journal Neorganitcheskii Khimii, (1969), 14,[7], 1891.

(89) H. MIMOUN, Thèse, Paris, (1969).

(90) J. Y. CALVES, Thèse, Brest (1973) ;
J.Y. CALVES , J.E. GUERCHAIS, Bull. Soc. chim., (1973),[4], 1220, 1222.

(91) W.P. GRIFFITH, T.D. WICKINS,
J. chem. Soc., (A) (1967), 590.

(92) SCHWARZ et GIESE, Ber, (1932), 65, 871.

(93) KLEMM et WERTH,
Z. anorg. Chem., (1933), 216, 127.

(94) BLATNAGER, PRAKASH, HAMID,
J. chem. Soc., (1938), 1428.

(95) J.E. FERGUSSON, C.J. WILKINS, J.F. YOUNG,
J. chem. Soc., (1962), 2136.

(96) W.P. GRIFFITH,
J. chem. Soc., (1962), 3948.

(97) R. STOMBERG, Ark. Kemi, (1965), 24, 283,
R. STOMBERG, Ing. Britt Ainalem, Acta chem. Scand., (1968), 22, 1439.

(98) G. TRIDOT, Ann. Chimie, (1955), 10, [12], 254.

(99) L.J. CSANYXI, Acta chim. Acad. Sci. hungar., (1958), 14, 79.

(100) E. RICHARDSON, J. less comm. Metals, (1960), 360.

(101) Y. OGATA, Y. SAWAKI,
Bull. chem. Soc. Jap., (1963), 36, 1453.

(102) W.P. GRIFFITH,
J. chem. Soc., (1963), 5345.

(103) D.F. EVANS, W.P. GRIFFITH, L. PRATT,
J. chem. Soc., (1965), 2182.

(104) W.P. GRIFFITH,
J. chem. Soc., (1964), 5248.

(105) M. MUNGIER, Y. DOUCET,
C.R. Acad. Sci., (1939), 208, 1585.

(106) G. CARPENI
Bull. Soc. chim., (1947), 484.

(107) M.L. FREEDMAN,
J. Chem. Eng. Data (1963), 8, 113.

(108) V. AUGER,
C.R. Acad. Sci., (1938), 207, 164.

(109) H.L. KRAUSS, W. HUBER,
Chem. Ber., (1961), 94, 2864.

(110) R.A. SHELDON,
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, (1973), 92, 367.

(111) SNAM PROGETTI s.p.a.
Brevet anglais (1969), 1.226.937.

(112) S. KATO, T. ISHIHARA, F. MASHIO,
Bull. Japan Petroleum Institute (1970), 12, 117.

(113) M.N. SHENG, J.G. ZAJACEK,
J. org. Chem., (1970), 35, [6], 1839.

(114) JUNGERS,
" Cinétique Chimique Appliquée ", Technip, Paris, (1958).

(115) G.R. HOWE, R.R. HIATT,
J. amer. chem. Soc., (1970), 35, 4007.

(116) H. MIMOUN, I. SEREE DE ROCH, L. SAJUS,
Tetrahedron, (1970), 26, 37.

(117) J. KALOUSTIAN, L. LENA, J. METZGER,
Bull. Soc. chim., (1971), [12], 4414.

(118) M.I. FARBEROV, G.A. STOJKOVA, A.V. BONDARENKO, T.M.KIRIK,
Kinetika i Kataliz, (1972), 13, [2], 291.

(119) G. DESCOTES, P. LEGRAND,
Bull. Soc. chim., (1972), [7], 2942.

(120) G. DESCOTES, P. LEGRAND,
Bull. Soc. chim., (1972), [7], 2937.

(121) J.F. CARRASCO, Thèse, Marseille, (1970).

(122) A.K. HOFFMANN, A.M. FELDMAN, E. GELBLUM, W.G. HODGSON,
J. amer. chem. Soc., (1964), 86, 639.

(123) J.G. CALVERT, J.N. PITTS,
Photochemistry, John Wiley and Sons, (1966), 476.

(124) A. MACKOR, T.A.J.W. WAJER, T.J. de BOER, J.D.W. VAN VOORST
Tetrahedron Letters, (1966), 2115.

(125) A. SAMUNI, G. CZAPSKI,
J. phys. Chem., (1970), 74, [26], 4592.

(126) E.H. RODD,
" Chemistry of Carbon Compounds ", II_a .(alicyclic compounds)
Amsterdam, (1953), Elsevier Pub. C°.

(127) A. RASSAT,
Mol. Spectrosc. Proc. Conf. 4 th, (1968), p. 145.

(128) a) A.J. EVERETT, C.J. MINKOFF,
Trans. Faraday Soc., (1953), 49, 410.
b) W.H. RICHARDSON, V.F. HODGE,
J. org. Chem., (1970), 35, [12], 4012.

(129) S. WEINER, G.S. HAMMOND,
J. amer. chem. Soc., (1969), 91, [8], 2182.

(130) K.U. INGOLD, J.R. MORTON,
J. amer. chem. Soc., (1964), 86, 3400.

(131) R.W. FESSENDEN, R. SCHULER,
J. chem. Phys., (1963), 39, 2147.

(132) Ya. S. LEBEDEV, V.F. TSEPALOV, V. Ya. SHLYAPINTOKH,
Dokl. Akad. Nauk (URSS) (1961), 139, 1409.

(133) L.H. PIETTE, G. BULOW, K. LOEFFER,
Division of Petroleum chemistry, 147 th National Meeting of the American Chemical Society, Philadelphia, Pa., Avril 1964.

(134) E. RAFII, Thèse, Marseille, (1973).

(135) P. PASCAL, "Nouveau traité de Chimie Minérale", XIV, Masson et Cie, Paris, (1959).

(136) J. MASSON, J. NECHTSCHEIN,
Bull. Soc. chim., (1968), [10], 3933.

(137) R. GALIASSO, P. MENGUY,
Bull. Soc. chim., (1970), [4], 133.

(138) N.S. GARIFIANOV, N.S. KUCERIAVENKO, V.N. FEDOTOV,
Dokl. Akad. Nauk (URSS), (1963), 150, [4], 802.

(139) P. RABETTE, C. ROPARS, J.P. GRIVET,
C.R. Acad. Sci., (1967), 265 c, 153.

(140) I. PASCARU, O. et M. CONSTANTINESCU, D. ARIZAN,
J. Chim. phys., (1965), 62, 1283.

(141) P.D. BARTLETT, G. GUARALDI,
J. amer. chem. Soc., (1967), 89, [18], 4799.

(142) L. BATEMAN,
Quart. Rev. (1954), 8, 147.

(143) R. HILL, (I. C. I.), Brevet U.S., (1934), 1.980.483.

(144) R. HILL, (I.C.I.), Brevet anglais 395.687.

(145) J. W. C. CRAWFORD, (I.C.I.), Brevet U.S. (1935), 2.042.458.

(146) B. DOUDOROFF, M. KATZ,
Sewage and Indust. Wastes, (1953), 25, 802.

(147) H.J. BANDT,
Ztschr. f. Fischerei, (1936), 34, 359.

(148) O. ROELEN, Brevet U.S. (1943), 2.327.066 ; Angew. Chem., (1948), A 60, 62.

(149) Catalogue des spectres Varian (R.M.N.).

(150) I. WENDER, H.W. STERNBERG, M. ORCHIN,
J. amer. chem. Soc., (1953), 75, 3041.

(151) P. PINO, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO,
Chim. e Ind., (1955), 37, 782.

(152) M. ORCHIN, L. KIRCH, I. GOLDFARB,
J. amer. chem. Soc., (1956), 78, 5450.

(153) L. KIRCH, M. ORCHIN,
J. amer. chem. Soc., (1958), 80, 4428.

(154) L. KIRCH, M. ORCHIN,
J. amer. chem. Soc., (1959), 81, 3597.

(155) D.S. BRESLOW, R.F. HECK,
Chem. and Ind., (1960), 467.

(156) L. MARKO, G. BOR, G. ALMASY, P. SZABO,
Brennstoff- Chem., (1963), 44, 184.

(157) C.L. ALDRIDGE, H.B. JONASSEN,
J. amer. chem. Soc., (1963), 85, 886.

(158) J. METZGER
" Catalyse homogène appliquée ", Marseille, 1970.

(159) Commercial Solvents Corp., Brevet U.S. (1926), 1.580.137.
Carbide and Carbon chemicals Corp., Brevet U.S. (1926), 1.599.737.

(160) Eastman Kodak C°, Brevet U.S. (1939), 2.159.988.

(161) Eastman Kodak C°, Brevet U.S. (1942), 2.294.984.

(162) Eastman Kodak C°, Brevet U.S. (1951), 2.578.306.

(163) I.C.I. , Brevet britannique (1959) 824.116.

(164) Eastman Kodak C°, Brevet U.S. (1949), 2.484.500.

(165) B.A.S.F., Brevet allemand (1967), 1.293.142.

(166) Montecatini Edison S.p.a. Milan, Brevet U.S. (1972) 3.699.133.

(167) F. PIACENTI, C. CIONI, Atti Soc. Toscana Sci. Nat. Pisa Proc.
Verbali Mem., (1962), 69 B, 1 ;
F. PIACENTI, P.D. NEGGIANI, F. CALDERAZZO, Atti Soc. Toscana
Sci. Nat. Pisa, Proc. Verbali Mem., (1962), 69 B, 42.

(168) J. TSUJI, MORIKAWA , J. KIJI,
Tetrahedron Letters, (1963), 1437.

(169) VOGEL, J. chem. Soc., (1948), 630.

(170) SABATIER et MAILHE, C.R. Acad. Sci., (1911), 152, 1046.

(171) J.F. NORRIS, G.W. RIGBY,
J. amer. chem. Soc., (1932), 54, 2088.

(172) HIROSHI ARIKAWA, Kagaku n° Jikken(Japon), (1966), 17, [4], 349.

(173) HORNING " Organic Syntheses ", III , p. 141 , (1960) , New-York,
J. Wiley and Sons.

(174) B.S. FRIEDMAN, S.M. COTTON,
J. org. Chem., (1961), 26 , 3751.

(175) R. ALTSCHUL,
J. amer. chem. Soc., (1946), 68, 2605.

(176) RABJOHN,
" Organic Syntheses ", IV, p. 261, (1960), New-York, J. Wiley and Sons.

(177) B.A.S.F., Brevet français (1963), 1.318.496.

(178) Texaco Inc., Brevet U.S. (1965), 3.172.905.

(179) P.E. PETERSON, E.V.P. TAO, J. org. Chem., (1964), 29, [8], 2322 ;
P.E. PETERSON, G. ALLEN, J. amer. chem. Soc., (1963), 85, 3608 ;
P.E. PETERSON, G. ALLEN, J. org. Chem., (1962), 27, 1505.
P.E. PETERSON, J. amer. chem. Soc., (1960), 82, 5834.

(180) a) Standard Oil, Brevet U.S. (1954), 2.678.332.

b) Rohm et Haas, Brevet U.S. (1962), 3.037.052.

(181) A. GAUVREAU, Thèse, Toulouse (1967).

(182) D.I. SALETAN, Dissertation Abstracts, (1952), 12, 275.

(183) HOUBEN-WEYL, " Organische Peroxide ", [1], Stuttgart, 1953.

(184) MARCK, MESROBIAN, TOBOLSKY, " Organic Peroxide ", New-York, 1954, Interscience.

(185) V. KARNOJITSKI, " Les peroxydes organiques ", Paris, 1958, Hermann (Les actualités Scientifiques).

(186) HAWKINS, " Organic Peroxides ", Londres, 1961, Butterworths.

(187) A.G. DAVIES, " Organic Peroxides ", Londres, 1961, Butterworths.

(188) N.M. EMMANUEL, "Liquid Phase Oxidation of hydrocarbons ", New-York, 1967, Plenum-Press.

(189) MINATO, "Chemistry of Peroxides ", Yukagaku, (Japon) (1968), 17, [6], 333.

(190) MAGELI-SHEPPARD, " Organic Peroxides ", (1970), 1.

(191) H.R. WILLIAMS, H.S. MOSHER, J. amer. chem. Soc., (1954), 76, 2984.

(192) Phillips Petroleum C°, Brevet U.S. (1939), 2.176.406.

(193) N.A. MILAS, S.A. HARRIS, J. amer. chem. Soc., (1938), 60, 2434 ;
N.A. MILAS, D.M. SURGENOR, J. amer. chem. Soc., (1946), 68, 643 ; (1946), 68, 205;
N.A. MILAS et L.H. PERRY , J. amer. chem. Soc., (1946), 68, 1938 ;
N.A. MILAS et MAGELI, J. amer. chem. Soc., (1952), 74, 1471 ; (1953), 75, 5970.

(194) A.G. DAVIES, A.M. WHITE, Nature, (1952), 170, 668.
A.G. DAVIES, R.V. FOSTER, A.M. WHITE, J. chem. Soc., (1953), 1541.

(195) N.A. MILAS, R.L. PEELER, MAGELI, J. amer. chem. Soc., (1954), 76, 2322.

(196) P. MASSOUBRE, R. BONNEAU, D.E.A., Marseille, 1971.

(197) P.D. BARTLETT, J.D. COTMAN, J. amer. chem. Soc., (1950), 72, 3095.

(198) A. ETIENNE, A. LE BERRE, C.R., Acad. Sci., (1956), 242, 1493.

(199) R. CRIEGEE, W. DIETRICH, Ann., (1948), 135, 560.

(200) R. CRIEGEE, W. DIETRICH, Ann. Chem., '1948), 560, 127.

(201) A.G. DAVIES, R.V. FOSTER, A.M. WHITE, J. chem. Soc., (1954), 2200.

(202) C. WALLING, S.A. BUCKLER, J. amer. chem. Soc., (1953), 75, 4372.

(203) M. AVRAMOFF, Y. SPRINZAK, J. amer. chem. Soc., (1963), 85, 1655.

(204) H.R. GERSMANN, H.J.W. NIEUWENHUIS, A.F.BICKEL, Proc. Chem. Soc., (1962), 279.

(205) SHELL, Brevet français (1964), 1.363.506.

(206) O. MAASS, Trans. Roy. Soc. C, (1929), III , 213.

(207) N.I. MITSKEVICH, I.I. USKOV, B.E. NADIN, Vestsi Akad. Nauk.Belarus. (U.R.S.S.), Ser. Khim. Nauk, (1969), 4, 106.

(208) B.I. PARSONS, C.J. DANBY, J. chem. Soc., (1956), 1795;
B.I. PARSONS, Sir C. HINSHELWOOD, J. chem. Soc., (1956), 1799 ;
B.I. PARSONS, J. chem. Soc., (1956), 1804.

(209) D.E. VAN SICKLE , J. org. Chem., (1972), 37, 1392 et 1398.

(210) E.I. du Pont de Nemours, Brevet U.S. (1961) 3.013.077 ; (1962) 3.068.275 ; (1964) 3.125.600.

(211) Commercial Solvents Corp., Brevet U.S. (1930), 1.775.636.

(212) D. MUCKE, G. GEPPERT, L. KIPKE, J. Prakt. Chem. (Leipzig) (1959), 9, 16 - 23.

(213) V. FRIED, J. PICK , E. HALA, O. VILIM, Chem. Listy, (1954), 48, 774.

(214) B.A.S.F., Brevet allemand (1965), 1.196.180.

(215) V.J. KARNOJITZKI, Chim. et Ind. (Génie Chimique) (1969), 101, [7], 853.

(216) M. SALKIND, E.H. RIDDLE, R.W. KEEFER, Ind. Engng. Chem., (1959), 51, 1232, 1328.

(217) Escambia Chemical C°, Chem. Week, (1959), 84, [25], 91.

(218) B.V. OUSTAVCHIKOV, V.A. PODGORNOVA, N.V.DORMIDOUTOVA, M.I. FARBEROV, Dokl. AN, (URSS), (1964), 157, 143.

(219) Nippon SHOKUBAI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA, Japan Chemical Industrie, Brevet français (1965), 1.425.871.

(220) J.K. HAKEN, J. appl. Chem. (1963), 13, 168.

(221) C.E. REHBERG, C.H. FISHER, J. amer. chem. Soc., (1944), 66, 1203.

(222) J. HEYBOER, A.J. STAVERMAN, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, (1950), 69, 787.

(223) B.A.S.F., Brevet britanique(1958) 814.360.

(224) Du PONT de NEMOURS, Ind. Engng. Chem., (1936), 28, 1160.

(225) I.C.I. , Brevet U.S. (1939), 2.143.941.

(226) C.E. REHBERG, C.H. FISHER, (Ministère de l'Agriculture U.S.A.), Brevet U.S. (1945) , 2.390.327.

(227) Lonza Ldt., Brevet hollandais (1966) 6.603.200.

(228) Escambia Chem. Corp. et The Dow Chemical C°., Brevet français (1968) 1.577.971.

(229) I.C.I., Brevet U.S. (1939), 2.143.941.

(230) G. CHARLOT, " Les méthodes de Chimie Générale , Analyse Quantitative Minérale ", (1966) Paris, Masson et C°.

(231) A. BROTHMAN, Brevet britanique (1952) 671.077.

(232) J. KALOUSTIAN, L. LENA, J. METZGER, (ANVAR), Brevet français (1970), 2.116.893.

(233) B.V. OUSTAVCHIKOV, O.V. KOUZMITCHEV, M.I. FARBEROV, Izvestia Viichikh Outchebnik Zavédénii, "Chimie et Chimie Technologie ", (1967), 1, 85.

(234) Rohm et Haas, Brevet U.S. (1940), 2.184.934.

(235) Ch. WEIZMANN, M. SULZBACHER, E. BERGMANN, J. amer. chem. Soc., (1948), 70, 1153.

(236) C.E. REHBERG, C.H.FISHER (Ministère de l'Agriculture U.S.A.) Brevet U.S. (1945) 2.390.326.

(237) Mitsubishi Rayon C°, Brevet français (1968), 1.541.977.

(238) Petrox Tex Chem. Corp., Brevet U.S. (1966), 3.238.253.

(239) The Japanese Geon C°, Brevet français (1969), 2.014.886.

(240) NAPHTACHIMIE, Brevet français (1967), 1.528.717.

(241) C.W. HARGIS, H.S. YOUNG, Ind Engng.Chem., Prod. Res. Develop., (1966), 5, [1], 72.

(242) J.W.C. CRAWFORD, J. Soc. Chem. Ind., (1949), 68, 201.

(243) Rohm et Haas, Brevet britannique (1936), 491.894.

(244) K. MATSUZAKI, T. OKAMOTO, A. ISHIDA, H. SOBUE, Journal of Polymer Science, (1964) , 2 A, 1105.

(245) HORNING, " Organic Syntheses " , III , p. 490, New-York, (1960) J. Wiley and Sons.

(246) R. ALTSCHUL, J. amer. chem. Soc., (1948), 70, 2569.

(247) J.M. SCHULER, M. FILIPPI, D.E.A., Marseille, 1972.

(248) H. BITAR, J. CONTRERAS, D.E.A., Marseille, 1973.

(249) J. VILLERMAUX, " Introduction à la théorie des réacteurs chimiques ", Nancy, 1972.

(250) E.A. BLIOUMBERG, Y. D. NORIKOV, N.M. EMMANUEL, Doklad. Akad. Nauk., (1963), 151, [5], 1127.

(251) A.V. BOBOLEV, E.A. BLIOUMBERG, N.M. EMMANUEL, Izvest. Akad. Nauk (U.R.S.S.) Série Chimie, (1966),[1], 583.

(252) L. BATEMAN, Al. MORRIS, Trans. Faraday Soc., (1953), 49 , 1026.

(253) SIGGIA, " Quantitativ Organic Analys ", p. 264, New-York, 1963.

(254) P.A. GUIGUERE, J. chem. Phys., (1950), 18, 88.

(255) A.G. DAVIES, D.G. HARE, R.F.M. WHITE, J. chem. Soc., (1961), 341.

(256) S. FUJIWARA, M. KATAYAMA, S. KAMIO, Bull. Chem. Soc. Jap. , (1959), 32, 657.

(257) T.R. BOTT, H.N. SADLER, J. of Chemical and Engng. Data, (1966), 11 , [I], 25.

(258) A.G. DAVIES, D.G. HARE, R.F.M. WHITE, J. chem. Soc., (1960), 1040.

(259) W.F. BRILL, J. amer. chem. Soc., (1965), 87, 3286.

(260) G.A. WARD, R.D. MAIR, Anal. Chem., (1969), 41, 538.

(261) O.D. SHREVE, M.R. HEETHER, H.B. KNIGHT, D. SWERN, Anal. Chem., (1951), 23, 282.

(262) A.R. PHILPOTTS, W. THAIN, Anal. Chem., (1952), 24, 638.

(263) G.I. MINKOFF, Proc. Roy. Soc., (1954), A- 224, 176.

(264) H.R. WILLIAMS, H.S. MOSHER, Anal. Chem., (1955), 27, 517.

(265) R. LEADBEATER, C.R. Acad. Sci. , (1950), 230, 829.

(266) SZYMANSKY, Progr. Infrared Spectrosc., (1967), 3, 139.

(267) V.A. TERENT ' EV, V.L. ANTONOVSKII, Zh. Prikl. Spectrosc., (1966), 5, 463.

(268) R.F. GODDU, Adv. anal. Chem. and Instr., (1960), 1.

(269) H. HUGUES, L. BATEMAN, J. chem. Soc., (1952), 4594.

(270) D. BERNARD, K.R. HARGRAVE, G.M.C. HIGGINS, J. chem. Soc., (1956), 2845.

(271) A.U. TOBOLSKY, L.R. MATLACK, J. Poly. Sc., (1961), 55, 49.

(272) YABLONSKI, BYSTROV, VINOGRADOV, Teor. Eksp. Khim., (1970), 6, 116.

(273) C.WALLING, L.D. HEATON, J. amer. chem. Soc., (1965), 87, 48.

(274) Halcon Int. Inc., Brevet français (1966), 1.460.583.

(275) CHAUSSON, " T.P. de Chimie Analytique Minérale ", (1955), Paris, Dunod, p. 119.

(276) W.A. DIETZ, J. of gaz chromatography, (1967), [II], 68.

(277) R.B. BARNES, U. LIDDEL, V.Z. WILLIAMS, Ind. Engng. Chem., (1943), 15, 659.

Vu et permis d'imprimer

le 6 Juin 1974

Le Vice-Président de l'Université

M. DUSSARDIER